



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
2011

**Rita Ferreira de Melo Impacte da actividade mineira na envolvente de S.
Francisco de Assis**



Rita Ferreira de Melo

**Impacte da actividade mineira na envolvente de S.
Francisco de Assis**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Paula Ávila. Investigadora Auxiliar da Unidade de Investigação GeoBioTec - Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias da Universidade de Aveiro.

O júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
professor auxiliar da Universidade Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
professor catedrático da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Paula Helena Maia Costa Freire Ávila
Investigadora auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Coorientadora)

Doutora Ana Rita Salgueiro
investigadora da Unidade de Investigação GEOBIOTEC

agradecimentos

Não posso deixar de, nesta página, começar por agradecer aos meus pais, que sempre à sua maneira estiveram cá para me apoiar.

Ao Professor Eduardo Silva pela disponibilidade, pelo apoio e pela compreensão e à Doutora Paula Ávila pela inspiração constante a ser uma melhor profissional e pessoa. Obrigado por terem tornado este trabalho possível.

Aos meus amigos, que me acompanham do início, quer cá dentro como lá fora, por me terem dado um sorriso, ou um abraço, ou uma simples conversa naquelas alturas em que mais precisei. Não querendo deixar ninguém de fora, e desde já o parágrafo anterior serve como um grande abraço para todos, não posso deixar de mencionar alguns dos muitos nomes que tenho sempre no coração. Com muito carinho fica um beijinho para a Catarina Lemos, a Diana Marques, a Flávia Vieira, a Sandrine Lucas, o Leonardo Azevedo, Ana Ferreira e o Tiago Silveira, por tudo... vocês sabem.

Depois ao Hugo Ferreira, à Barbara Gamelas, ao Pedro Gamelas, ao Luís Gamelas, à Débora Valadares e ao João Pio, por terem sido uma excelente descoberta de há pouco mas sei que para sempre.

Nem por sombras os últimos, deixo ainda um beijinho ao Luís Bento, ao Bruno Soares, ao Pedro Silva, ao Hélder Cabrita, à Sara Silva e à Sara Ferreira por me fazerem sentir sempre em casa nos nossos momentos juntos.

Na parte dos amigos, alegra-me muito incluir ainda todos os meus afilhados de curso, que sempre tentei apoiar e deixo uma enorme figa para que sejam bem sucedidos no curso e no resto da sua vida.

Passando agora para outra parte fundamental, aquela das pessoas que me ajudaram tanto a concretizar este trabalho mas também a preparação para o mundo com que finalizo o curso, desejo as maiores felicidades a todos os docentes com quem tive a honra de aprender imenso, a toda a equipa da secretaria do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, à Eng Cristina, ao Sr Graça, a todo o grupo de geoquímica do Departamento de Geociências, e com um carinho especial um grande obrigado à Doutora Rita Salgueiro, Investigadora da Unidade de Investigação GeoBioTec - Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias.

Transversalmente a todas as fases que passei neste trabalho, a alturas de pior e melhor inspiração, de bons e maus momentos, não posso deixar de fazer um agradecimento especial à Eng Carla Candeias, pois conseguiu ir sempre mais além do que uma simples (mas grande) ajuda. É com felicidade que penso que além do tempo que passámos a discutir trabalho, sei que acabamos por nos tornar boas amigas. Acima de tudo e antes de qualquer outra coisa, Obrigado.

De um Retiro tão perto e ao mesmo tempo tão longe, agradeço-te, com um largo sorriso, também a ti, Mário.

palavras-chave

Geoquímica Ambiental; Actividade Mineira; Análise de Dados e Geoestatística; Avaliação de Risco; S. Francisco de Assis

resumo

A saúde, o ambiente e a geologia da região onde vivemos são temas intimamente relacionados, e que emergem como motivos de preocupação devido a vários factores. A necessidade de os relacionar vem como resposta a uma melhoria de qualidade de vida.

O presente estudo, desenvolvido na área envolvente à Aldeia de São Francisco de Assis, foi feito tendo em conta uma das principais actividades económicas desenvolvidas na região e os problemas que desta advêm: as Minas da Panasqueira. A existência de elevadas concentrações de elementos vestigiais nos materiais das escombreyas do Rio e Barroca Grande assim como nas lamas das barragens é o maior problema que foi identificado na zona em estudo.

Este estudo teve como objectivo avaliar os possíveis efeitos da actividade mineira na degradação ambiental da zona, tendo para o efeito sido seleccionados diversos meios amostrais designadamente solos, plantas hortícolas, águas e poeiras e a tratamento destes resultados.

Para avaliação dos resultados obtidos para alguns elementos perniciosos para a saúde humana, comparou-se com estudos anteriores e valores estabelecidos na legislação vigente.

No que se refere às amostras, os resultados obtidos permitem-nos concluir que existem quantidades de As superiores aos valores de referência em todos os meios amostrais descritos, sendo o mais preocupante o caso das poeiras. O W pela sua estreita relação com o As na zona em estudo, apresenta também alguns valores anómalos.

keywords

Environmental geochemistry; Mining Activity; Soils; Road Dust; Data Analysis and Geoestatics; Risk Assessment; Pintor Mine

abstract

Health, environment and geology in the place people live are intimately connected, and emerge as reasons of concern due to multiple factors. The need to correlate them urges as a response to improvement of life quality.

This study, was developed in the area surrounding the village of S. Francisco de Assis, and was made taking in account one of the main activities of that region and the problems originated by it: Panasqueira Minings.

Arsenic, a metalloid highly toxic, can be found in all types of rocks in the nature, but when present in high quantities becomes a threat to public health. This is the main problem in the area due to its high concentrations in the mining tailings that exist.

So, this study allowed the evaluation of possible effects of the mining activity in the area as causing agent of an environmental degradation and to do that, samplings of soils, plants, dust and water were taken, analyzed and the results treated.

To evaluate those results, some pernicious elements values were compared with anterior studies and legislative up to date values.

As to the samples, one can conclude that Arsenic has quantities superior to reference values in all sample types, and higher in dusts. Wolfram, because it's intimately related with Arsenic in the area presents some high values as well.

All the rest of the elements related with the region paragenesis present values higher than reference ones, and all are presented further down.

Índice Geral

1. Enquadramento da temática	1
2. O caso de estudo – a mina da Panasqueira	5
2.1 Localização	5
2.2. Povoações e População	6
2.3. Clima	7
2.4. Geologia e mineralização	7
2.5. Hidrologia e Hidrogeologia	12
2.6. Biogeografia e flora	14
2.7. Enquadramento histórico da actividade mineira na zona em estudo	16
2.8. Impactes da actividade mineira	20
3. Métodos e técnicas	25
3.1 Amostragem	25
3.1.1. Colheita de solos	28
3.1.2. Colheita de plantas	28
3.1.3. Colheita de amostras de solo da rizosfera	29
3.1.4. Colheita de amostras de água	29
3.1.5. Colheita de amostras de poeiras (Road Dust)	30
3.2. Tratamento laboratorial das amostras para posterior análise	31
3.2.1. Amostras de Solo representativas de duas profundidades (HA, HB) e da rizosfera (C)	31
3.2.2. Amostras de plantas	32
3.2.3. Amostras de água de poços e de abastecimento público (rede)	34
3.2.4. Amostras de Poeiras (Road Dusts)	34
3.3. Procedimentos experimentais e métodos de análise	35
3.3.1. Análise de Solos e Poeiras	35
3.3.2. Análise de Plantas	35
3.3.3. Análise de Águas	36
3.3.3.1. Especificação do Arsénio e do Ferro em amostras de água	36
3.4. Tratamento e análise de dados	38
3.4.1. Estatística Univariada	38
3.4.2. Estatística Bivariada	38
3.4.3. Estatística Multivariada	38
3.4.4. Geoestatística	39
4. Caracterização dos solos da área sob a influência das escombreyas do Rio e da Barroca Grande	43
4.1. Análise univariada	43
4.2. Estimacão dos Valores de Fundo Geoquímico (VFG)	45
4.3. Análise Bivariada	46
4.4. Análise Multivariada	49
4.5. Distribuicão espacial dos elementos	57
5. Caracterizacão geoquímica da envolvente da aldeia de S. Francisco de Assis	77
5.1. Solos (Rizosfera)	77
5.2. Poeiras (Road Dusts)	78
5.3. Águas	85
5.4. Plantas	88
6. Conclusões	99
6.1 Modelo Conceptual	99
7. Bibliografia	101
8. Anexos	

Anexo I	105
Anexo II	111
Anexo III	117
Anexo IV	121
Anexo V	127
Anexo VI	145

Índice de Figuras

1.1	(a) Elementos essenciais e tóxicos para o nosso organismo [13]; (b) Fontes (1 - solo; 2 - alimentos; 3 - água; 4 - ar e poeiras), caminhos de absorção e excreção dos metais pelo nosso corpo (Gomes & Silva, 2007)	3
1.2	a) Influência da exposição aos minerais da terra (Selinus et al, 2005); (b) Efeito visível da contaminação por As – hiperqueratose [10].	4
2.1	Localização das Minas da Panasqueira (Cavey & Gunning, 2006)	5
2.2	(a) Localização da área de estudo (Valente et al, 2008); (b) Localização tendo em consideração os diferentes concelhos e freguesias Assis [1].	5
2.3	Brasão da aldeia de São Francisco evidenciando a importância da actividade mineira [11].	6
2.4	Precipitação, Insolação anual e Temperatura Média do ar anual (extraído de IGP, 2005).	7
2.5	Mapa Geológico de Portugal. A mina da Panasqueira está assinalada pela estrela azul [7].	8
2.6	Mapa Geológico do Couto Mineiros da Panasqueira e Vale de Ermida (extraído de EcoRisk, 2007).	8
2.7	Secção geológica esquemática dos sectores da Panasqueira – Barroca Grande (adaptado de Thadeu, 1951).	9
2.8	(a) Mineralização de W-Sn-Cu constituída por volframite e calcopirite; (b) Mineralização de Sn-Cu constituída por cassiterite e calcopirite; (c) Terminação em rabo de enguia dos filões de quartzo mineralizados e sub-horizontais (Lourenço, 2008).	10
2.9	Imagem de uma cavidade na Mina da Panasqueira (foto de Nuno Barraca, Minas da Panasqueira, 2011).	11
2.10	Contacto entre moscovite e volframite na zona superior de um filão de quartzo leitoso sub-horizontal (foto de Nuno Barraca, Minas da Panasqueira, 2011).	11
2.11	(a) Qualidade da água superficial em Dornelas do Zêzere; (b) Qualidade da água subterrânea em Dornelas do Zêzere [3].	13
2.12	Ribeira de Casinhas e rio Zêzere (imagem retirada do Google Earth).	14
2.13	Imagens da Vegetação da zona em Abril (foto de Rita Salgueiro, 2011)	16
2.14	Balança utilizada na actividade “Quilo” (extraído de Silveira, 2008)	17
2.15	Gráfico dos preços do volfrâmio concentrado de 1965 a 2002 (extraído de Cavey & Gunning, 2006).	18
2.16	(a) Escombreira e barragem de lamas da Barroca Grande foto de autoria de Nuno Barraca, 2011); (b) Escombreira do Rio (foto de Carla Candeias, 2010).	20
2.17	(a) Perspectiva de S. Francisco de Assis (foto de autoria de Carla Candeias, 2010); (b) Perspectiva da escombreira da Barroca Grande (foto de Nuno Barraca, 2011).	21
2.18	Diferentes impactes negativos da actividade mineira na Panasqueira (Valente et al., 2008).	23
3.1	Extracto da Carta Militar 245 Silvares - Fundão (Instituto Geográfico do Exército, escala 1/25000).	25
3.2	Malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente ao Couto mineiro da Panasqueira (carta elaborada por Carla Candeias).	26
3.3	Locais de colheita das amostras de solos, águas, plantas e poeiras em São Francisco de Assis (imagem da Google Earth adaptada por Carla Candeias).	27
3.4	(a) Colheita de uma amostra de solo, pá de jardineiro; (b) Caderno de campo e GPS (fotos da autoria de Rita Salgueiro, 2011).	28
3.5	(a) Exemplo de um quintal onde foi colhida uma amostra (foto de Rita Melo, 2011); b) Recolha de uma couve num quintal designado (foto de Paula Ávila, 2011).	29
3.6	(a) Exemplo da colheita de uma água de profundidade (poço) (foto de Carla Candeias, 2011); (b) Imagem da seringa, filtro individual e frascos de vidro escuro para a especiação (foto de Rita Melo, 2010); (c) Multi-sonda utilizada no campo (foto de Rita Melo, 2010); d) Foto ilustrando o procedimento de titulação para a determinação do teor de bicarbonatos (foto de Rita Melo, 2010).	30
3.7	Procedimento de colheita de poeiras (“road dusts”) nas estradas de S. Francisco de Assis (foto de Rita Melo, 2011).	30
3.8	Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho para a preparação e análise das amostras de solo.	31
3.9	(a) Exemplo de um solo colhido prestes a ser quarteado; (b) Peneiros, álcool, marcador, luvas e frasco de 50ml; c) Estufa e solos na secagem; d) Panela de Ágata, recipientes com amostras, excedente da amostra em saco (fotos de Carla Candeias).	32
3.10	Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho para a preparação e análise das amostras as plantas.	32
3.11	(a) Imagem de laboratório das plantas antes de irem à estufa; (b) Pesagem das plantas antes de secas; (c) Amostra depois de seca; (d) Amostras ensacadas antes de moer e depois de moer (fotos de Rita Melo)	33

3.12	(a) Garrafas de águas de campo e respectivas referências; (b) Águas de campo organizadas com respectivas unidades de filtração.	34
3.13	(a) Amostra de poeira colocada no almofariz para procedimento de moagem; (b) Saco de campo, frascos com amostra para testemunho e saco com amostra para análise.	34
3.14	Parâmetros típicos dos processos estacionários de segunda ordem.	40
3.15	Representação do modelo esférico.	40
4.1	(a) Explicação dos primeiros 5 eixos da análise ACP relativo à profundidade [HA]; b) Explicação dos 5 primeiros eixos da análise ACP relativo à profundidade [HB].	49
4.2	Projectção das coordenadas das 27 variáveis nos cinco primeiros planos factoriais. As circunferências representam os grupos de elementos que estão associados, sendo que as assinaladas a vermelho representam a paragéne da Panasqueira e as assinaladas a azul representam a associação representativa da geologia da região	51
4.3	Projectção das coordenadas das 24 variáveis nos cinco primeiros planos factoriais. As circunferências representam os grupos de elementos que estão associados, sendo que as assinaladas a vermelho representam a paragéne da Panasqueira e as assinaladas a azul representam a associação representativa da geologia da região.	53
4.4	Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HA] no (a) eixo 1 (associação das variáveis Zn, Co, Mn, Ni, P, Ba, Mg, K, Cd, Al, (Cu), (Cr), (Ca), (Ag) e (b) eixo 3 (associação das variáveis Bi, As, W, Cu, Ag).	54
4.5	Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HA] no eixo 5 (associação das variáveis Sn e Pb).	55
4.6	Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HB] no (a) eixo 1 (associação das variáveis Zn, P, Ni, Mn, Ba, Ag, Cu, Ca, Fe, Sr, Cd, Co, As) e (b) eixo 4 (associação das variáveis W, K).	56
4.7	Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HB] no eixo 5 (associação das variáveis Sb, Pb).	57
4.8	Distribuição espacial de Ag nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	58
4.9	Distribuição espacial de As nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	59
4.10	Distribuição espacial de Ba nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	60
4.11	Distribuição espacial de Bi nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	61
4.12	Distribuição espacial de Cd nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	62
4.13	Distribuição espacial de Cr nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	63
4.14	Distribuição espacial de Cu nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	64
4.15	Distribuição espacial de Fe nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	65
4.16	Distribuição espacial de Hg nas amostras de solo representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	66
4.17	Distribuição espacial de Pb nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	67
4.18	Distribuição espacial de Pb nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	68
4.19	Distribuição espacial de W nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	69
4.20	Distribuição espacial de Zn nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg^{-1}).	70
4.21	Distribuição espacial de Ca e Sr nas amostras de solos representativas da profundidade [HA] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores das concentrações em Ca expressos em % e as concentrações em Sr expressas em mg kg^{-1}).	71
4.22	Distribuição espacial de (a) Mn nas amostras de solos representativas da profundidade [HA] e (b) Th nas amostras de solos representativas do [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores	72

expressos em mg kg^{-1}).	
5.1 Cartografia dos valores de Ag, As, Ba e Bi nas amostras de poeiras recolhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).	80
5.2 Cartografia dos valores de Ca, Cd, Cu e Cr nas amostras de poeiras recolhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).	81
5.3 Cartografia dos valores de Hg, Fe, Pb e Mn nas amostras de poeiras recolhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).	82
5.4 Cartografia dos valores de Sb, Sr, W e Tl nas amostras de poeiras recolhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).	83
5.5 Cartografia dos valores de Zn nas amostras de poeiras recolhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).	84
5.6 Representação das amostras de água colhidas em S. Francisco de Assis no diagrama de Piper	86
5.7 Representação das amostras de água colhidas em S. Francisco de Assis no diagrama de Stiff.	87
5.8 Relação entre as concentrações de Ag, As, Ba, Cd, Ni, Pb, Sb e V (elementos tóxicos) nas amostras de Brassica oleracea L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	92
5.9 Relação entre as concentrações de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K e Mg (elementos essenciais) nas amostras de Brassica oleracea L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	93
5.10 Relação entre as concentrações de Mn, Mo, Na, P, Zn e Sr (elementos essenciais) nas amostras de Brassica oleracea L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	94
5.11 Relação entre as concentrações de Ag, As, Ba, Cd, Ni, Pb, Sb e V (elementos tóxicos) nas amostras de Solanum tubersum, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	95
5.12 Relação entre as concentrações de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Mo (elementos essenciais) nas amostras de Solanum tubersum, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	96
5.13 Relação entre as concentrações de P e Zn (elementos essenciais) nas amostras de Solanum tubersum, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.	97

Índice de Quadros

1.1	Principais Recursos Minerais em Portugal (Barriga, 2001).	1
1.2	Produção mundial de volfrâmio em 2005 (Valente, 2008).	1
1.3	Fases de um empreendimento mineiro e principais impactes negativos no ambiente (extraído de Gonçalves, 2010).	2
1.4	Mobilidade de elementos no ambiente de superfície (Rose et al., 1979 in Selinus et al., 2005).	4
2.1	Evolução da população nas freguesias confinantes com a mina da Panasqueira de acordo com o Censur 2001 [9]	6
2.2	Produção da Mina da Panasqueira de 1947 a 2001 (Cavey & Gunning, 2006).	19
3.1	Limites de detecção (LD) fornecidos pelo Laboratório ACME para análise de amostras de solos [12].	35
3.2	Limites de detecção fornecidos pelo laboratório ACME para análise de amostras de plantas [12].	35
3.3	Limites de detecção fornecidos pelo laboratório ACME para análise de amostras de águas [12].	36
4.1	Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da superfície [HA].	43
4.2	Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo a 15 cm de profundidade [HB].	44
4.3	Comparação dos valores de mediana nas profundidades [HA] e [HB] com os valores de fundo geoquímico local propostos em diferentes estudos realizados na zona em estudo e com valores estabelecidos da literatura como valores de referência.	46
4.4	Matriz de correlação para os solos representativos da profundidade [HA]. Abaixo da diagonal unitária estão os valores de correlação de Pearson (valores a azul), e acima estão os de Spearman Valores a verde). A escala de cores assinala a distribuição dos valores pelas seguintes classes: 0.5-0.59; 0.6-0.69; 0.7-0.79; > 0.8.	47
4.5	Matriz de correlação para os solos representativos da profundidade [HB]. Abaixo da diagonal unitária estão os valores de correlação de Pearson (valores a azul), e acima estão os de Spearman Valores a verde). A escala de cores assinala a distribuição dos valores pelas seguintes classes: 0.5-0.59; 0.6-0.69; 0.7-0.79; > 0.8.	48
4.6	Valores próprios, variância e variância acumulada para o conjunto de dados das profundidades [HA] e [HB].	49
4.7	Coordenadas das 27 variáveis activas nos 5 primeiros eixos para a profundidade [HA] (a azul destacam-se os valores > 0.5 e a vermelho os valores > -0.5).	50
4.8	Coordenadas das 24 variáveis activas nos 5 primeiros eixos para a profundidade [HB] (a azul destacam-se os valores > 0.5 e a vermelho os valores > -0.5).	52
4.9	Comparação dos elementos analisados na profundidade [HA] e com os valores de referência de Ontário (o local onde os valores estão abaixo do limite de Ontário, está identificado com "ok", quando o teor da amostra supera o valor de referência, fica igual a si mesmo). Os valores apresentados estão expressos em mg kg ⁻¹ .	73
4.10	Comparação dos elementos analisados na profundidade [HB] e com os valores de referência de Ontário (o local onde os valores estão abaixo do limite de Ontário, está identificado com "ok", quando o teor da amostra supera o valor de referência, fica igual a si mesmo). Os valores apresentados estão expressos em mg kg ⁻¹ .	74
5.1	Valores da média, mediana e máximos obtidos nas amostras da rizosfera, os valores correspondentes à profundidade [HB] e as respectivas diferenças (os valores considerados mais elevados são assinalados a azul).	77
5.2	Valores médios dos elementos Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Sn e W registados em amostras recolhidas nas escombreyas da Barroca Grande assim como nas Barragens de lama da Barroca Grande e Rio.	78
5.3	Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras na aldeia de S. Francisco de Assis.	79
5.4	Valores normais, valores aceitáveis e valores máximos dos metais para este tipo de meio amostral e comparação com o valor da média, mediana e valores máximos observados.	79
5.5	Origem e parâmetros in-situ das águas analisadas em São Francisco de Assis.	85
5.6	Concentrações em aniões e catiões maiores nas amostras de água de São Francisco de Assis.	86
5.7	Concentrações de As, B, Cd, Cu, Mn, Zn nas amostras de águas de São Francisco de Assis e comparação com o Decº Lei 243/2001 de 8 de Setembro.	87
5.8	Resultados obtidos da especiação do As e do Fe.	88
5.9	Distribuição das concentrações pelas diferentes componentes da espécie Solanum tubersum, Sava (vulgo batateira).	89
5.10	Distribuição das concentrações pelas diferentes componentes da Brassica oleracea L. (vulgo couve).	90

5.11	Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-vestigiais importantes (extraído de Guimarães Guilherme et al., 2005)	91
------	---	----

1. Enquadramento da temática

A actividade mineira desempenha um papel fundamental para a sua sobrevivência e desenvolvimento do Homem.

O continente europeu é inquestionavelmente importante na economia mundial da extracção mineral e desempenha um papel fundamental no abastecimento e consumo de todos os grupos de minerais que são explorados. Portugal é detentor de uma geologia rica e complexa, o que lhe confere um potencial mineral considerável, apesar de este sector só contribuir apenas para 1% do Produto Interno Bruto (PIB) e para o emprego de 1% da força de trabalho (Valente, 2008). De facto, pela análise do Quadro 1.1 podemos constatar que os recursos exploráveis existentes em Portugal são variados.

Quadro 1.1: Principais Recursos Minerais em Portugal (Barriga, 2001).

Produção actual	Matérias-primas para construção (brita, areia, margas, argilas) Rochas ornamentais (mármore, granitos) Cobre, estanho (Neves Corvo) Tungsténio, estanho e cobre (Panasqueira) Lítio
Reservas	Todos os anteriores Sulfuretos maciços polimetálicos (Neves Corvo, Aljustrel)
Recursos sub-económicos (exemplos)	Tungsténio (filões e skarns na ZCI)
Recursos hipotéticos (exemplos)	Todos os anteriores Ouro Berílio, tântalo (pegmatitos)
Recursos especulativos (exemplos)	Petróleo e gás natural (off-shore e on-shore) Titânio, zircónio, lantanídeos (aluviões, incluindo ZEE) Zinco e chumbo (em rochas carbonatadas) Urânio e cobre (sedimentares)

ZCI - Zona Centro-Ibérica; ZOM - Zona de Ossa-Morena; ZEE - Zona económica exclusiva

Uma das minas activas em Portugal é a mina da Panasqueira que é a maior produtora de concentrados de tungsténio (W) da Europa. Nesta mina também se explora, mas em menor proporção, cobre (Cu) e estanho (Sn) (Gonçalves, 2010). De acordo com Valente (2008) Portugal em 2005 posicionava-se em quarto lugar dos países extractores de volfrâmio (Quadro 1.2).

Quadro 1.2: Produção mundial de volfrâmio em 2005 (Valente, 2008).

Países	Toneladas de Volfrâmio
China	59000
Rússia	3000
Áustria	1400
Portugal	850
Canadá	750
Coreia do Norte	600
Bolívia	400
Outros Países	510
Total Mundial	76500

Apesar de estas explorações serem uma importante fonte de emprego e de criação de riqueza, também envolvem uma degradação do ambiente e património natural juntamente com uma série de mudanças socioeconómicas (Valente et al., 2008).

As actividades mineiras têm contribuído bastante para a degradação ambiental tanto no local onde se processa essa actividade como na região envolvente. Em Portugal, a indústria mineira extractiva gerou

cerca de 17 Mt de resíduos em 2001, o que representa cerca de 58% do total de resíduos gerados pela actividade industrial (Grangeia *et al*, 2009).

A extracção e processamento do minério originam material rochoso esmagado e moído e rejeitos que causam riscos potenciais para o ambiente quando expostos à atmosfera (Dold & Fontboté, 2001). Gonçalves (2010) apresenta os principais impactos negativos associados as diferentes fases de um empreendimento mineiro associado à exploração de metais e em particular de sulfuretos metálicos (Quadro 1.3).

Quadro 1.3: Fases do empreendimento mineiro e principais impactes negativos no ambiente (Gonçalves, 2010).

Fases	Actividades	Impactes potenciais no ambiente
Prospecção, pesquisa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prospecção ▪ Reconhecimento geoquímico, geofísico; ▪ Execução de sondagens, trincheiras 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Geralmente baixo ou sem impacte
Extracção Desmonte Tratamento do minério	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estudos de viabilidade de engenharia; ▪ Consulta pública; ▪ Construção da mina e pré produção; ▪ Extracção, britagem, e moagem do minério; ▪ Separação/concentração física e química das espécies minerais 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Descarga de águas ácidas e contaminantes (metais pesados, compostos orgânicos originados nas reacções químicas usadas no processo de separação de metais, cianetos (ouro), e amónia); ▪ Resíduos de extracção (escombrelas); ▪ Erosão, assoreamento de lagos e linhas de água; ▪ Poeiras e ruído
Gestão dos resíduos pós operação	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abandono e recuperação da mina 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Descarga de contaminantes em águas (metais pesados quando exista uma escorrência natural de meios ácidos)

O risco de ocorrer um episódio danoso (R) engloba a probabilidade de ocorrência (p) com a intensidade dos danos (I).

$$R=p.I$$

Quando os riscos são considerados de curto prazo, a probabilidade de ocorrência baixa e a intensidade sobe, o que representa eventos críticos com amplas consequências, como é o exemplo de derramamentos tóxicos de substâncias por roturas de barragens.

Já quando os riscos são considerados a longo prazo, a probabilidade de ocorrência sobe e a intensidade baixa, como é o exemplo da contaminação de solos e águas por lançamento e deposição de resíduos do processo produtivo (Quental, 2008).

Um dos riscos associados à extracção mineira é o risco tecnológico que pode ser definido como sendo o potencial de ocorrência de eventos danosos à vida, a curto, médio e longo prazo, em consequência das decisões de investimento na estrutura produtiva (Quental, 2008).

Outro risco, o social, despoletou situações graves ao nível da criação de situações de dependência económica excessiva das comunidades face à actividade mineira. Há uma emergência crescente das questões ambientais ao nível institucional e social, que exige uma atitude mais atenta das companhias mineiras face aos efeitos da exploração (Valente *et al*, 2008).

Neste sentido, é hoje considerado que uma exploração mineira, além de ser economicamente sustentável, tem que incorporar os conceitos de preservação do ambiente e responsabilidade social, promover outras actividades para além do encerramento da exploração e desenvolver capacidades nas comunidades locais (Hoskin, 2000).

McMahon *et al* (2001) in Valente *et al* (2008) apontam as explorações mineiras como actividade económica que origina impactes profundos nas comunidades locais, situação agravada pelo facto de estarem instaladas grande parte das vezes em regiões longínquas, e onde uma grande parte das vezes constitui a principal fonte de emprego.

Os depósitos minerais representam concentrações de vários elementos bem acima dos valores da abundância crustal. Assim, para além da elevada concentração de um minério devido à existência de um depósito, a extracção mineira, os processos de beneficiação, separação e refinamento poderão ser responsáveis pela contaminação dos solos, águas, sedimentos e plantas e consequentemente afectarem a saúde humana (Selinus *et al.*, 2005).

Com efeito os materiais geológicos podem influenciar profundamente o quimismo do nosso corpo e em certos casos podem ser responsáveis pela presença de problemas de saúde associados à presença de elementos tóxicos nos materiais geológicos. A maioria destes elementos entra no corpo humano através do ar, dos alimentos e da água (Prospecto Ano Internacional Planeta Terra, UNESCO, 2007-2009).

Visto que as rochas são desagregadas através de processos de meteorização, levando à formação de solos, nos quais crescem colheitas e animais, onde circula a água potável, dos quais são originárias muitas das poeiras da atmosfera, torna-se fácil perceber a relação entre ambas: geologia e saúde.

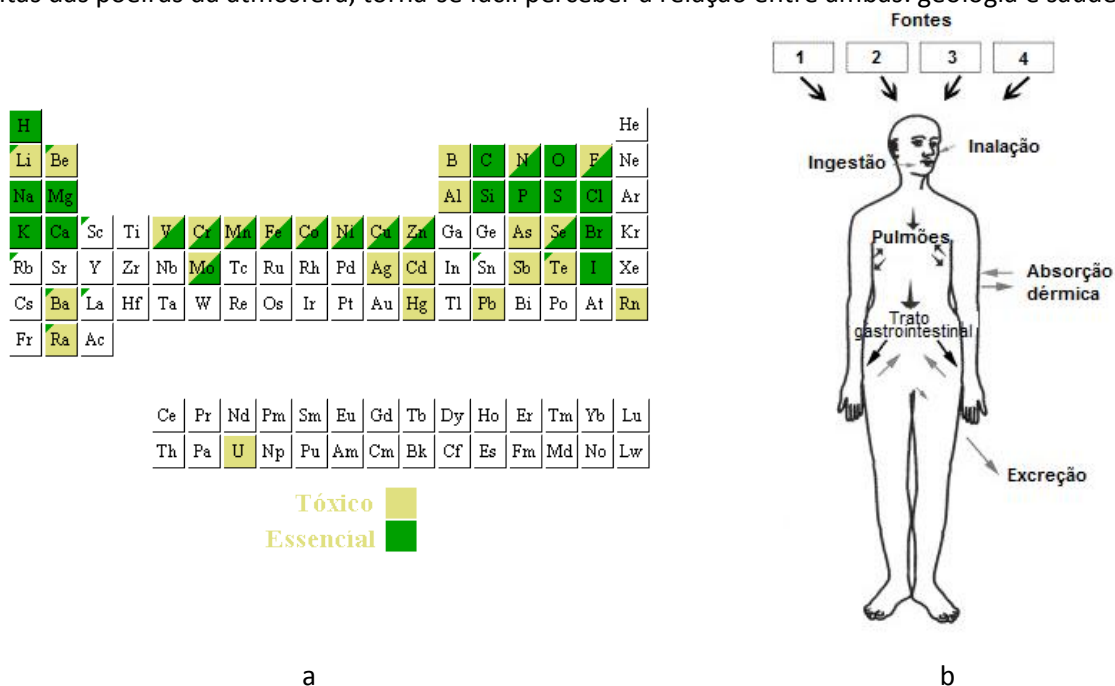


Figura 1.1: (a) Elementos essenciais e tóxicos para o nosso organismo [13]; (b) Fontes (1 - solo; 2 - alimentos; 3 - água; 4 - ar e poeiras), caminhos de absorção e excreção dos metais pelo nosso corpo (Gomes & Silva, 2007).

Como foi referido anteriormente, a exploração mineira e o processamento do minério produzem uma grande quantidade de resíduos ricos em metais pesados e metalóides. Um dos metais que representa um problema de saúde pública é o arsénio (As) devido à sua elevada toxicidade. O As tem número atómico 33 e pertence ao grupo 15 da tabela periódica. O As é um metalóide muito quebradiço e cristalino, que se oxida rapidamente para óxido arsenioso quando aquecido. O arsénio é o 20º elemento mais abundante da crosta terrestre (Machado, 2010).

A toxicidade deste elemento não se limita a manifestar-se em plantas, solos e águas mas também em animais e no Homem. Apesar de este elemento estar presente nos organismos em quantidades

diminutas, pode, quando presente nos organismos em grandes doses, ser bastante perigoso, daí constar na legislação de vários países sendo fixado um limite máximo na água potável (Godinho, 2009).

De facto, a toxicidade deste elemento depende do seu estado de oxidação, sendo que as formas mais reduzidas (III) são mais tóxicas do que as formas oxidadas (V). O As assimilado em quantidades normais é eliminado com a urina, e em quantidades excessivas pode fixar-se em certos órgãos, de onde também poderá ser eliminado com o tempo. Quando está presente no sangue significa que a assimilação foi recente mas por sua vez quando se encontra no cabelo e unhas significa que já foi fixado no organismo há mais tempo (Machado, 2010).

A ingestão de grandes doses pode ser fatal em casos extremos (Figura 1.2a), e como efeitos agudos pode provocar conjuntivite, dermatite, bronquite, vômitos, alterações cardiovasculares, febre, anorexia anemia, diarreia, pigmentação cutânea (Figura 1.2b) e alteração vascular localizada. Como efeitos crónicos pode provocar alterações do sistema nervoso periférico e central, lesões hepáticas, e alterações do sistema reprodutor bem como teratogenicidade (Ávila, 2007).

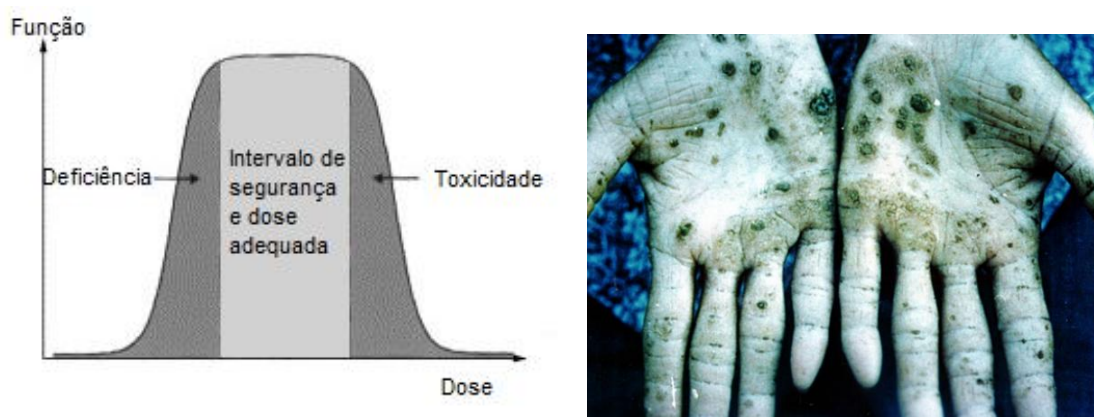


Figura 1.2: a) Influência da exposição aos minerais da terra (Selinus et al., 2005); (b) Efeito visível da contaminação por As - hiperqueratose [10].

Quadro 1.4: Mobilidade de elementos no ambiente de superfície (Rose et al., 1979 in Selinus et al., 2005).

	Oxidizing (pH 5–8)	Oxidizing (pH < 4)	Reducing
Relative mobility			
Highly mobile	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B, Se, Te	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderately mobile	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, V, As , Sb, Sr, Hg	Ca, Na, Mg, Sr, Li, F, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Co, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Slightly mobile	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, In, Ra, Be, W	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, Si, P, Fe
Immobile	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, REEs, Pt metals, Au, Cr, Nb, Ta, Bi, Cs	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, REEs, Pt metals, Au , As , Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, REEs, Au, Cu, Pt metals, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As , Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ia

2. O caso de estudo – a zona envolvente à mina da Panasqueira

2.1 Localização

O couro mineiro da Panasqueira situa-se no flanco sul da Serra da Estrela (Figura 2.1), entre os maciços de S. Pedro de Açor e Gardunha, distando pouco mais de 30km da cidade do Fundão (eEcoRisk, 2007).



Figura 2.1: Localização das Minas da Panasqueira (Cavey & Gunning, 2006)

Localiza-se numa zona de fronteira entre os distritos de Castelo Branco e Coimbra, mais propriamente nos limites dos concelhos da Covilhã e Fundão (ambos pertencentes a Castelo Branco), e Pampilhosa da Serra (pertencente a Coimbra) (Figura 2.2).

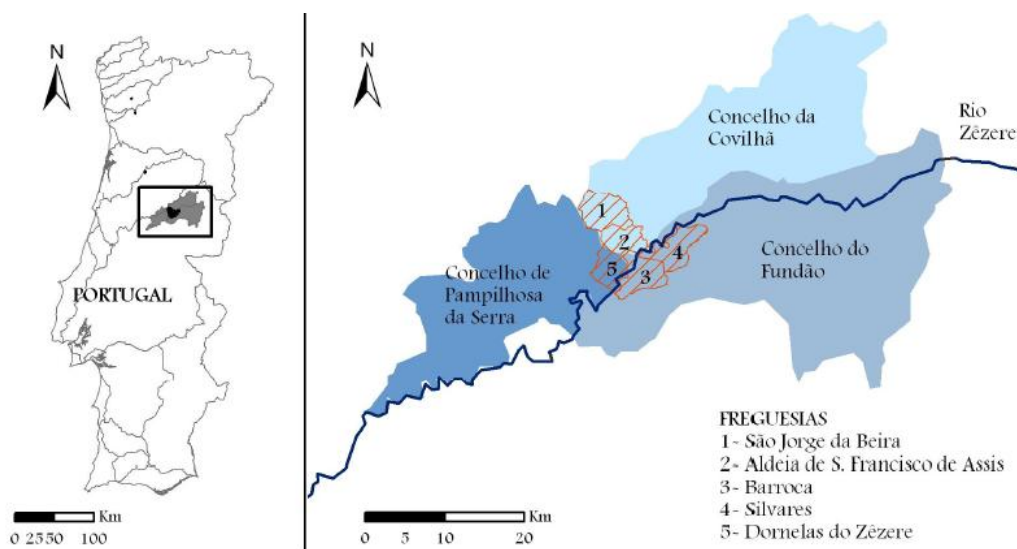


Figura 2.2: (a) Localização da área de estudo (Valente et al, 2008); (b) Localização tendo em consideração os diferentes concelhos e freguesias Assis [1].

No extremo sul da região mineira passa o Rio Zêzere, a principal via de drenagem de todas as linhas de água da região.

A sede principal de exploração encontra-se actualmente na Barroca Grande, freguesia de São Francisco de Assis, que dista 300km de Lisboa e 220 km do Porto (Godinho, 2009). A aldeia de São Francisco de Assis, uma freguesia do concelho da Covilhã, tem uma área de 16.24km². Segundo o Instituto Nacional de Estatística tem uma população de 692 habitantes e a sua história está intimamente associada à exploração mineira (www.ine.pt [4]) facto este evidenciado pelo próprio brasão (Figura 2.3).



Figura 2.3: Brasão da aldeia de São Francisco evidenciando a importância da actividade mineira [11].

2.2. Povoações e População

O couto mineiro da Panasqueira engloba as povoações da Barroca Grande, Aldeia de S. Francisco de Assis, Cabeço do Pião, Panasqueira, S. Jorge da Beira, e ainda outras localidades [8].

A evolução da população de 1890 a 2001 nas freguesias confinantes à mina da Panasqueira é apresentada no Quadro 2.1. Verifica-se que a densidade populacional da zona sempre foi relativamente baixa e ao longo dos anos tem vindo a decrescer ainda mais.

Quadro 2.1: Evolução da população nas freguesias confinantes com a mina da Panasqueira de acordo com o Censo 2001 [9].

Concelho	Freguesias	1890	1911	1930	1940	1950	1960	1970	1981	1991	2001
Pampilhosa da Serra	Dornelas do Zêzere	926	860	908	1121	1274	1304	1045	800	780	677
	Unhais o Velho	639	765	929	1205	1196	1298	965	930	828	632
Covilhã	S. Jorge da Beira	664	1271	1297	3253	3422	3306	1720	1572	1063	694
	S. Francisco de Assis		379	566	1289	1838	2508	1985	1886	1396	692
Fundão	Barroca	977	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Zêzere	-	974	1247	1534	1695	1391	855	911	751	634
	Silvares	1269	1490	1687	2453	2604	2332	1105	1241	1278	1104

Como se pode constatar da análise do Quadro 2.1 verificou-se de 1890 a 1950 um aumento populacional nas freguesias confinantes com a mina da Panasqueira. Este facto poderá estar intimamente ligado com o grande desenvolvimento das minas da Panasqueira neste período como consequência das duas grandes Guerras. No entanto, desde 1960 até 2001, verifica-se uma inversão nesta tendência. O decréscimo no número de habitantes em todas as freguesias poderá estar relacionado com o facto de a zona se situar no interior do país, com acessos escassos, clima mais inóspito do que no resto do país e pouco desenvolvimento.

2.3. Clima

O clima em Portugal varia significativamente de região para região e é influenciado pelo relevo, latitude e proximidade do mar (Figura 2.4).

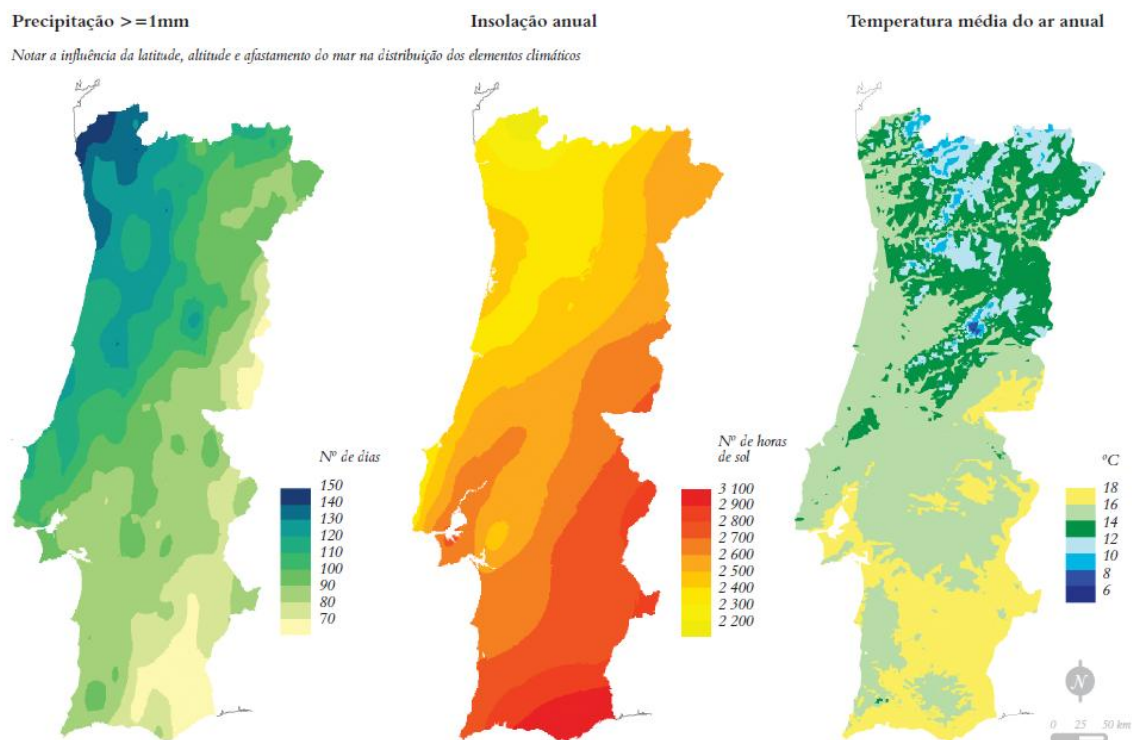


Figura 2.4: Precipitação, Insolação anual e Temperatura Média do ar anual (extraído de IGP, 2005).

De acordo com dados do Instituto de Meteorologia de Portugal, o clima conforme classificação de Köppen, divide-se em temperado com inverno chuvoso e verão seco e quente (Csa) e temperado com inverno chuvoso e verão seco e pouco quente (Csb).

A área de estudo possui um clima misto entre a zona do Fundão e o da Serra da Estrela (Godinho, 2009). As quedas de neve são frequentes, principalmente acima dos 700 m e a precipitação média anual na região é de 1200-1400 mm (e-EcoRisk, 2007), com precipitações superiores a 100 mm de Outubro a Fevereiro, período em que ocorre 77% da precipitação anual (Godinho, 2009).

2.4. Geologia e mineralização

As minas da Panasqueira enquadram-se geotecnicaamente na Zona Centro Ibérica do Maciço Hespérico (Julivert et al, 1974) (Figura 2.5) e integram uma das províncias metalogénicas estano-volframíticas mais importantes da Europa; esta província forma o denominado Arco de Estanho aberto a ENE agrupando os depósitos de Portugal, Corunha, Pontevedra, Orense, Zamora, Salamanca, Cáceres e Badajoz (Barroqueiro, 2005).

A Zona Centro Ibérica é caracterizada por uma espessa sequência do tipo flysch chamada Complexo Xisto-Grauváquico, sendo os quartzitos da base do Ordovícico discordantes em relação à mesma. Por cima desta sequência ocorrem rochas xistosas, por vezes ardósíferas, as quais têm muitas vezes interesse ornamental. O intenso magmatismo originou granitóides das séries alcalina e calco-alcalina, estando as rochas básicas muito subordinadas [7].

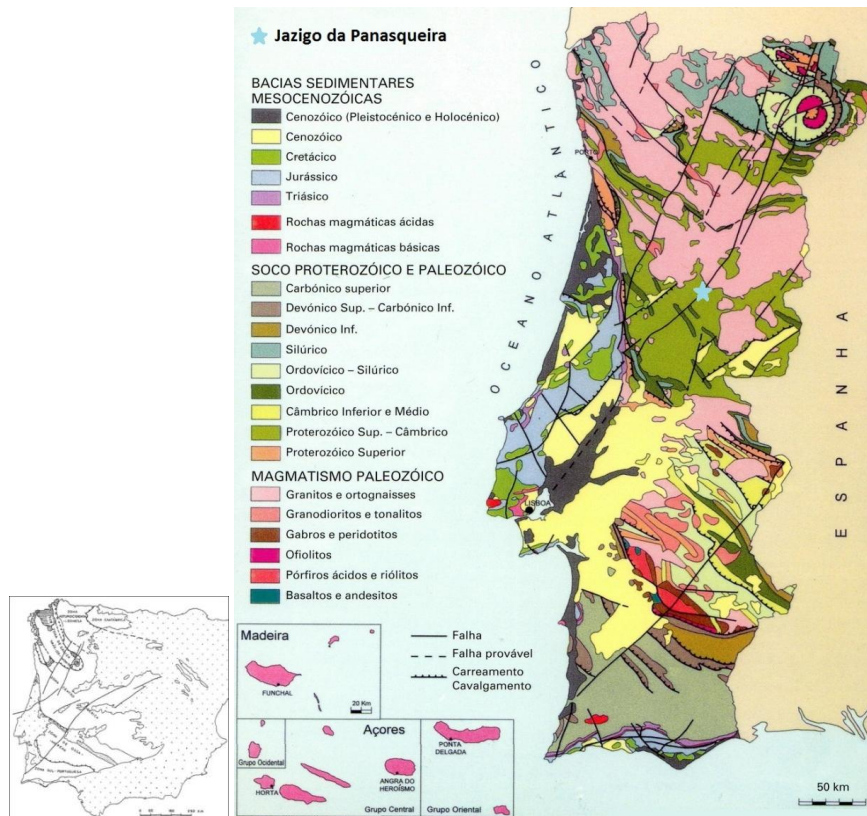


Figura 2.5: (a) Enquadramento da zona estudada nas zonas paleogeográficas do maciço Ibérico segundo o mapa tectónico da Península Ibérica (Julivert *et al.*, 1974) (b) Mapa Geológico de Portugal. A mina da Panasqueira está assinalada pela estrela azul [7].

O depósito da Panasqueira, o maior depósito de Sn-W do oeste Europeu, é conhecido como um exemplo clássico de mineralização Estano-Volfrâmica relacionada com fenómenos hidrotermais e associada a plutonismo Hercínico (e-EcoRisk, 2007).

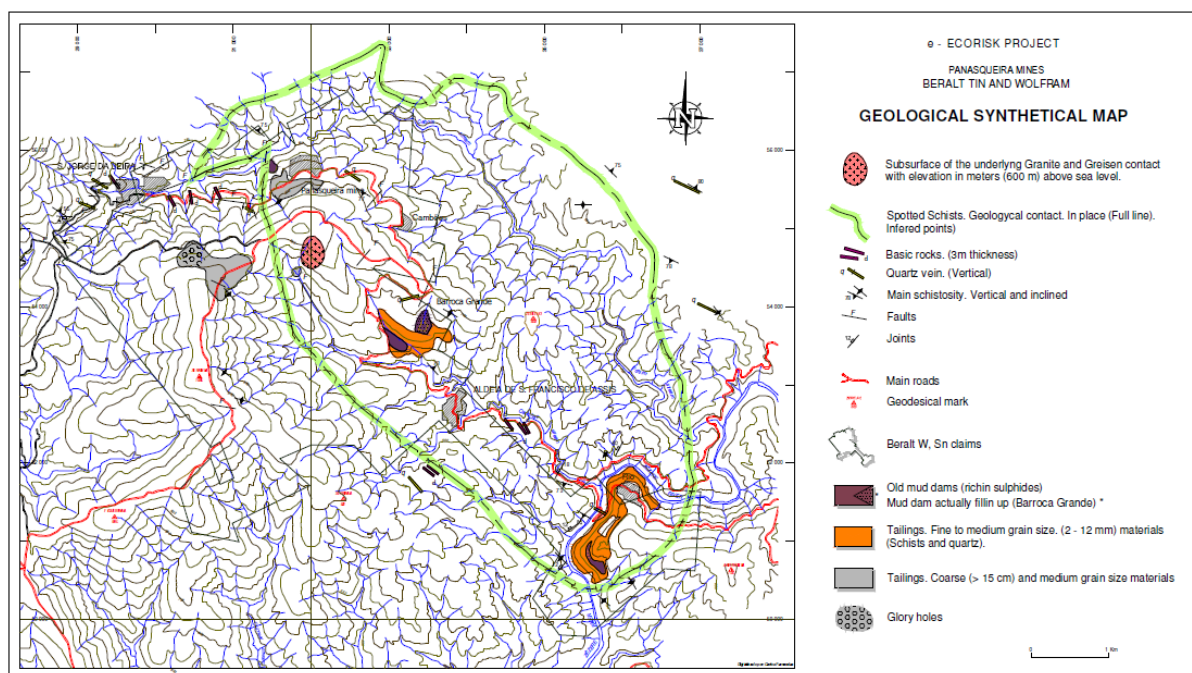


Figura 2.6: Mapa Geológico do Couto Mineiros da Panasqueira e Vale de Ermida (extraído de e-EcoRisk, 2007).

Este arco caracteriza-se pela presença de intrusões de granitos sin e tardicinemáticos aos quais se associam mineralizações de Sn-W dispostas em veios, filões e greisens em cúpulas graníticas (Bocamina, 1997).

Predominam rochas metassedimentares pertencentes ao Grupo das Beiras, por sua vez incluído no Complexo Xisto-Grauváquico, junto com algumas rochas intrusivas (Figura 2.6). Todas as rochas sedimentares estão afectadas por um metamorfismo de baixo grau e os metassedimentos constituem uma potente série de ambiente deposicional marinho (Bocamina, 1997).

Este depósito encontra-se em terrenos constituídos por xistos areníticos, xistos argilosos, grauvaques e quartzitos finos (Santos, 2006), que pertencem ao Pré-Câmbrico superior ou Câmbrico inferior (Sá et al, 1999), afectados pela orogenia Caledónica, Hercínica e Alpina (Wimmers, 1983).

Nesta região existem ainda numerosos filões (básicos e ácidos) que são extremamente abundantes na área do Couto Mineiro e nos arredores. A rocha constituinte destes filões é de grão fino ou muito fino. Na massa homogénea da rocha destacam-se, frequentemente, pequenos cristais negros, de brilho resinoso, não atingindo mais de 2 a 3 mm segundo a maior dimensão. Encontram-se também moscas de pirrotite disseminadas na massa da rocha.

Estudos realizados por Thadeu (1951) em amostras colhidas em trabalhos subterrâneos permitiram constatar que a zona apresenta forte influência de metamorfismo de contacto, com ocorrência na zona em estudo de xistos argilosos mosqueados. Por outro lado e segundo o mesmo autor as amostras colhidas fora desta zona apresentam-se bastante alteradas. As amostras apresentam uma textura ofiolítica e microgranular, revelavam forte exsudação de magnetite e intensa cloritização. Apesar do estado de alteração das rochas é possível precisar a natureza dos filões básicos. Estes quando ocorrem na zona de influência do metamorfismo de contacto (xistos argilosos mosqueados) mostram silicificação, cloritização e exsudação da magnetite.

A cúpula granítica é formada por um leucogranito às vezes de cor rosa de grão médio a grosso que foi afectado por fenómenos deutéricos os quais produziram uma greisenização parcial, especialmente na zona de contacto com a rocha encaixante. O greisen substituiu o granito nas zonas mais alteradas e apresenta um aspecto de rocha equigranular de cor clara, formada essencialmente por quartzo e moscovite, com pequenas quantidades de sulfuretos (Bocamina, 1997). Na rocha encaixante, a alteração deutérica também se manifesta, provocando turmalinização, silicificação e sericitização das rochas metassedimentares conferindo-lhes um aspecto sacaroide.

A mineralização de Sn-W, embora variável e complexa (Figura 2.7), encontra-se em filões de quartzo sub-horizontais mineralizados com volframite, cassiterite e sulfuretos (Lourenço, 2008).

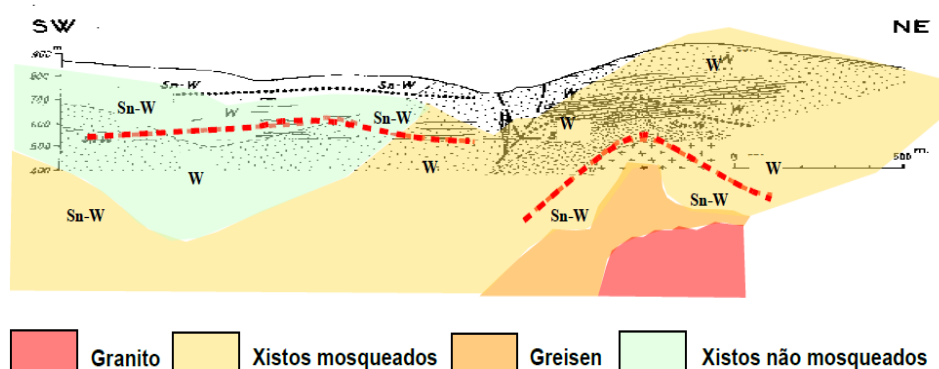


Figura 2.7: Secção geológica esquemática dos sectores da Panasqueira – Barroca Grande (adaptado de Thadeu, 1951).

Quanto à terminação destes filões, verifica-se um estreitamento rápido originando uma estrutura tipo “rabo de enguia” como são designados na gíria da mina (Lourenço, 2008).

Os filões de quartzo sub-horizontais têm uma espessura variável (em média cerca de 30 a 40 cm), uma extensão que no máximo atinge os 200m, instalados em diaclases pré-existent (Thadeu, 1951) e estão separados entre si com distâncias que oscilam desde uns poucos centímetros até uns metros (Bocamina, 1997).

Na Barroca Grande encontram-se duas mineralizações parcialmente sobrepostas: uma mineralização em W-Sn-Cu (principal), e uma mineralização em Sn-Cu posterior (esta já de menor importância) (Lourenço, 2002) (Figura 2.8). Os filões normais são atravessados por vezes por outro sistema de filões de inclinações maiores que também se encontram mineralizados. A textura dos filões mineralizados é complexa mas obedece a certas tendências. Segundo Lourenço (2008), a mineralização principal apresenta moscovite, volframite, cassiterite e arsenopirite associadas a um quartzo leitoso, posicionados preferencialmente nas zonas dos encostos dos filões; os cristais crescem essencialmente em massas com a excepção da cassiterite que é sempre euédrica.

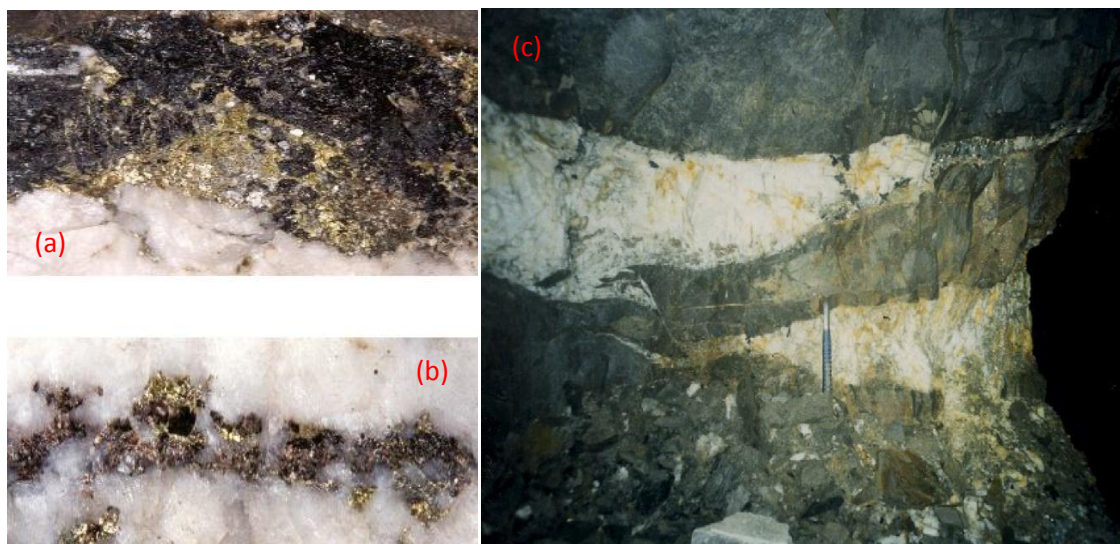


Figura 2.8: (a) Mineralização de W-Sn-Cu constituída por volframite e calcopirite; (b) Mineralização de Sn-Cu constituída por cassiterite e calcopirite; (c) Terminação em rabo de enguia dos filões de quartzo mineralizados e sub-horizontais (Lourenço, 2008).

De acordo com Lourenço (2008) na parte mais central existem sulfuretos, nomeadamente calcopirite, arsenopirite, pirite e blenda associados a um quartzo mais hialino; abundante marcassite, principalmente em pseudomorfoses ou recobrindo a arsenopirite ou a siderite, quer em cristais euédricos, por vezes de grandes dimensões, quer em massa a preencher fracturas. Por último e a recobrir todos os outros minerais, observam-se carbonatos (dolomite e calcite). É frequente existirem dois grupos de cavidades (Figura 2.9): cavidades irregulares ou fracturas atapetadas por cristais que crescem perpendicularmente às paredes e em segundo lugar, geóides no interior da massa filoneana.

As primeiras geralmente albergam cristais de cassiterite, volframite, arsenopirite, quartzo, apatite (todos dispostos sobre agulhas de turmalina ou lâminas de moscovite) e ainda podem ser cobertos por cristais dispersos de marcassite, pirite ou galena. Já nos geóides geralmente aparecem minerais de quartzo cobertos por apatite, carbonatos, pirite e marcassite (Bocamina, 1997).



Figura 2.9: Imagem de uma cavidade na Mina da Panasqueira (foto de Nuno Barraca, Minas da Panasqueira, 2011).

Existem dois problemas fundamentais quanto à origem deste depósito: a fonte mineralizadora e a sub-horizontalidade dos filões (Figura 2.10).



Figura 2.10: Contacto entre moscovite e volframite na zona superior de um filão de quartzo leitoso sub-horizontal (foto de Nuno Barraca, Minas da Panasqueira, 2011).

É muitas vezes considerado como processo formador desta mineralização a diferenciação por cristalização fraccionada de magma granítico com consequente segregação dos elementos incompatíveis que ficariam concentrados no fundido restante, formando-se assim um depósito de W-Sn próximo da cúpula do granito intrusivo. Na Panasqueira esta cúpula está relacionada com o granito Hercínico que aflora a poucos quilómetros a Norte (Bocamina, 1997).

Sem qualquer apreensão, Kelly & Rye (1979) concluíram que a cúpula granítica por si só não poderia ter sido a fonte exclusiva de toda a mineralização mas sim que os fluídos mineralizadores que se formam

mais cedo têm origem magmática. Por outro lado, Ribeiro & Pereira (1982) admitem a existência de paleoplacers de cassiterite e volframite disseminados no Complexo Xisto-Grauváquico.

A mineralização distribui-se ainda de forma concêntrica à volta da intrusão granítica, podendo estabelecer-se três zonas principais: perto da intrusão predominam filões mistos de cassiterite e volframite; à medida que a distância à intrusão aumenta há uma redução da quantidade de estanho, chegando mesmo a passar para uma mineralização exclusiva de volfrâmio (Bocamina, 1997).

Estruturalmente, Ribeiro & Pereira (1982) propuseram que durante a fase de ascensão da cúpula granítica, a pressão dos fluídos foi suficientemente elevada para que se formasse uma rede filoniana radial em torno do núcleo intrusivo. Quando este maciço começa a solidificar por arrefecimento, inicia-se a contracção da zona apical e formam-se gretas de tracção sub-horizontais e posteriormente fracturas concêntricas; ambas as formações deram lugar a filões mineralizados.

Todos os dados apontam para que a génese do campo filoniano do Couto mineiro da Panasqueira tenha sido um processo complexo e poligénico que se contrapõe à hipótese de uma formação única e intimamente relacionada com os granitos intrusivos (Bocamina, 1997).

A paragénese dos filões da Panasqueira é algo complexa e um dos maiores problemas que surgem na sua classificação é a correlação temporal entre os distintos minerais. Apesar de existirem algumas divergências, o consenso foi obtido em torno de quatro etapas de formação (Kelly & Rye (1979); Thadeu (1951); Wimmers (1983)):

- **Estádio dos Óxido-Silicatos (EOS):** este estágio pode ser dividido em dois sub-estádios, um mais precoce constituído pelo contacto de moscovite associada a turmalina, topázio, arsenopirite e cassiterite e outro estágio mais tardio constituído por volframite, quartzo, moscovite e arsenopirite. Esta é a etapa mais significativa do ponto de vista económico já que é quando tem lugar a formação de volframite e cassiterite.
- **Estádio Principal dos Sulfuretos (EPS):** constituído principalmente por arsenopirite, pirite, pirrotite, calcopirite, blenda, apatite e quartzo.
- **Estádio da Alteração da Pirrotite (EAP):** caracterizado pela alteração da pirrotite em pirite e marcassite e pela presença de grandes quantidades de siderite.
- **Estádio dos Carbonatos Tardios (ECT):** constituído principalmente por abundantes carbonatos (dolomite e calcite) e sulfuretos (pirite, blenda e calcopirite).

Quanto à mineralização secundária, esta é constituída por uma segunda geração de cassiterite associada a turmalinas com hábito acicular e a uma moscovite de pequenas dimensões. Associada a esta mineralização existe abundância de calcopirite, posterior à cassiterite (Kelly & Rye, 1979).

Além dos minerais enunciados existem ainda outros minerais presentes na zona como o antimónio nativo mencionado como inclusão de uma galena, ouro nativo visto junto de pirite e prata nativa, bismuto incluído em arsenopirite e calcopirite, minerais de prata em concentrados de calcopirite, fosfatos minoritários em quantidades muito pequenas e intimamente associados ao topázio e moscovite e ainda vários minerais de alteração supergénica (Kelly & Rye (1979); Wimmers (1983)).

2.5. Hidrologia e Hidrogeologia

Quanto às águas subterrâneas, a distribuição dos recursos hídricos subterrâneos em Portugal continental está intimamente relacionada com as acções geológicas que moldaram o nosso território.

O INAG estabeleceu quatro unidades hidrogeológicas, que correspondem às quatro grandes unidades morfo-estruturais em que o país se encontra dividido, sendo que a zona de estudo se encontra na zona do Maciço Antigo. Este é, constituído fundamentalmente por rochas eruptivas e metassedimentares, dispõe, em geral, de poucos recursos, embora se assinalam algumas excepções, normalmente relacionadas com a presença de maciços calcários [3].

De acordo com a informação existente no INAG a qualidade das águas subterrâneas foi classificada classificação de “Má”, sendo os parâmetros Cd e o Mn que justificam a atribuição desta classificação (Figura 2.11).

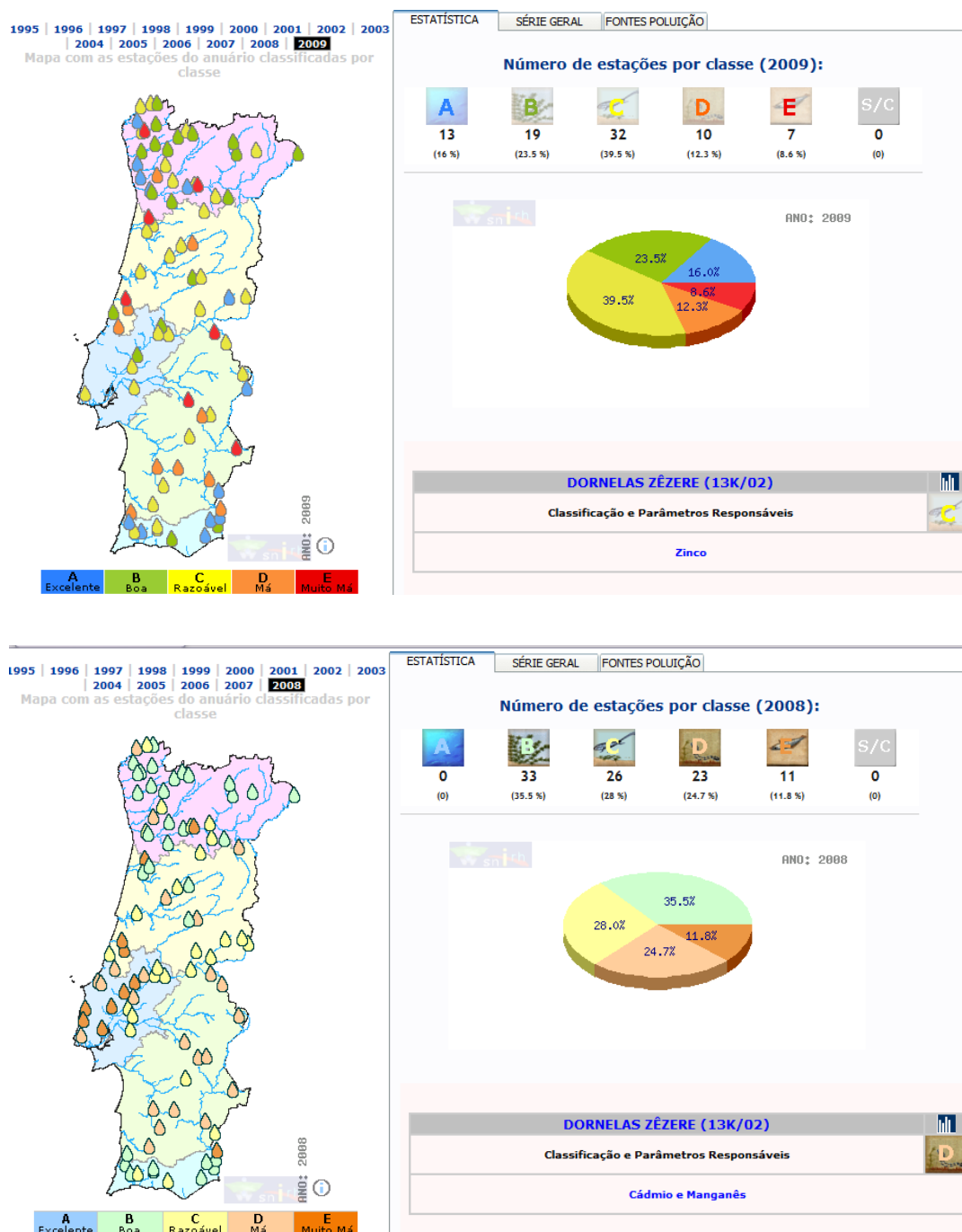


Figura 2.11: (a) Qualidade da água superficial em Dornelas do Zêzere; (b) Qualidade da água subterrânea em Dornelas do Zêzere [3].

Quanto às águas superficiais, o concelho da Covilhã está incluído na sub-bacia hidrográfica do rio Zêzere, que se inclui na bacia hidrográfica do rio Tejo. Em todo o couto mineiro existem seis pequenas linhas de água que confluem para a Ribeira de Casinhas (Figura 2.12). Apesar da densa rede de drenagem, as linhas de água caracterizam-se por serem intermitentes visto que secam nos meses de verão (Godinho, 2009).

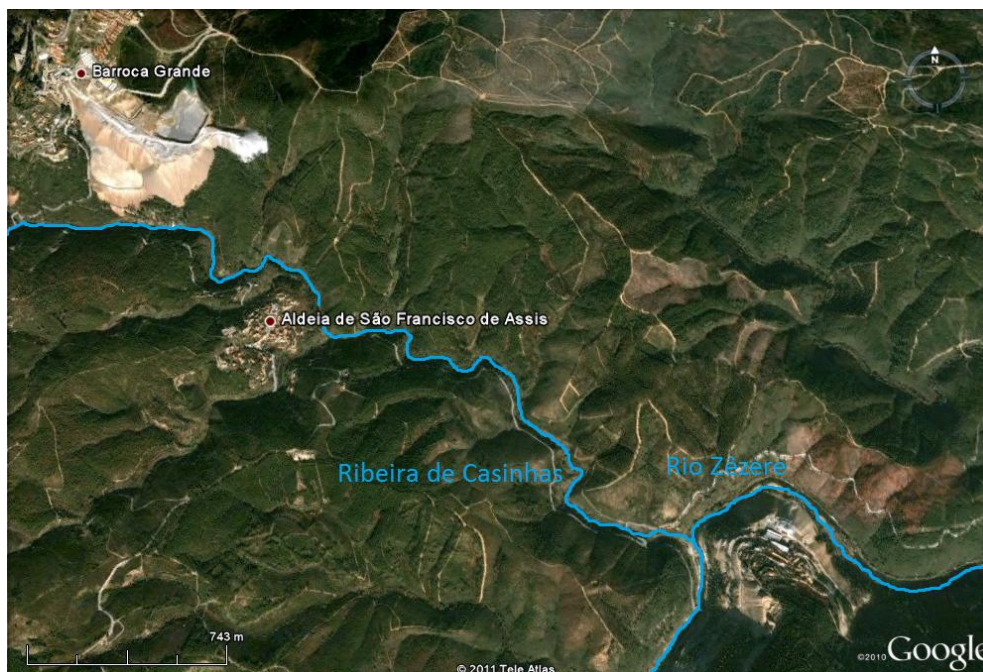


Figura 2.12: Ribeira de Casinhas e rio Zêzere (imagem retirada do Google Earth).

A ribeira de Casinhas (também referenciada como ribeira do Bodelhão) e o rio Zêzere contornam as actuais escombreiras, num vale paralelo às mesmas. Para estes são drenados as águas de escorrência das escombreiras e as águas tratadas na Estação de Tratamento de Águas da Salgueira (Cavey & Gunning, 2006).

De acordo com a informação existente no INAG a qualidade das águas superficiais de Dornelas do Zêzere foi classificada como “Razoável” sendo que o parâmetro que para isso contribui é o Zn.

2.6. Biogeografia e flora

Quanto à biogeografia e flora da região, o couto mineiro da Panasqueira situa-se numa zona com características litológicas e pedológicas que permitem a existência de organismos e unidades paisagísticas características e segundo este ramo da geografia que estuda a distribuição da vegetação sobre a terra, a zona correspondente ao couto mineiro integra-se na eco-região (Godinho, 2009):

Reino Holárico

Região Mediterrânica

Sub-região mediterrânica ocidental

Superprovíncia mediterrânica ibero-atlântica

Província luso-estremadurense

Sector toledano-tagano

Subsector hurdano-zezerense

Superdistrito Zezerense

A Província Luso-Estremadurensis é uma das maiores da Península Ibérica e em Portugal dispõe-se maioritariamente no andar bioclimático mesomediterrânico (Costa *et al*, s/d).

Algumas fronteiras desta província no nosso país são difíceis de estabelecer. O norte da Província situa-se, em Portugal, nas encostas expostas a Sul e Sudeste das Serras da Malcata, Estrela, Açor e Lousã, incluindo a bacia hidrográfica do Zêzere, esta fronteira inflecte na Serra da Amêndoa, em direcção ao Tejo (Amieira) [5].

Excluindo toda a bacia miocénica, pleistocénica e holocénica do Tejo e Sado e territórios costeiros, o limite da Província passa numa linha formada pela base das encostas das Serras de Grândola, Cercal, Espinhaço de Cão e Monchique; a Sul confina com a Província Gaditana-Onubo-Algarviense a Norte do Barrocal Alentejo [5].

O superdistrito Zezerense situa-se no andar mesomediterrânico sub-húmido onde são dominantes os sobreirais climatófilos continentais do *Sanguisorbo-Quercetum suberis* e as suas respectivas etapas subseriais: *Phillyreo-Arbutetum unedonis viburnetosum tini*, *Erico australis-Cistetum populifolii* e *Halimio ocymoidis-Ericetum umbellatae*. No horizonte mesomediterrânico superior de ombroclima sub-húmido a húmido assinala-se o carvalhal *Arbutum unedonis-Quercetum pyrenaicae genistetosum falcatae* e a sua orla herbácea *Vincetoxicum nigri-Origanetum virentis* e o respectivo mato de degradação *Polygalo microphyllii-Cistetum populifolii*. Na porção cacuminal, é de admitir a existência teórica de uma pequena área supramediterrânica onde o clímax poderia corresponder ao *Sorbo torminalis-Quercetum pyrenaicae*, no entanto o avançado estado de degradação da vegetação não permite tirar conclusões sobre a vegetação climatófila. (Costa *et al*, s/d).

A antiga empresa com direito de concessão do couto mineiro da Panasqueira Beral Tin & Wolfram assinou um contrato com a Portucel em 1984 por 25 anos, onde disponibilizou cerca de 5.19 km² da área total do couto mineiro para exploração de espécies vegetais para a produção de papel e assim sendo, parte do couto mineiro está ocupado por pinheiros e eucaliptos.

O resto da superfície concessionada está ocupado maioritariamente por matos mediterrânicos, sendo que este tipo de vegetação constitui uma das primeiras fases de sucessão de vegetação (Figura 2.13).

Isto indica o estado de degradação local, devido a escombrelas muito antigas com declives acentuados onde a fixação de vegetação é difícil, principalmente para espécies arbóreas.

A Giesta e a Urze são as espécies que se encontram em abundância na zona de estudo (Godinho, 2009).

O Giestal é carpetano-leonês e beiraduriense, heliófilo, primocolonizador de solos abandonados pela agricultura e que ocorre preferencialmente em solos profundos de origem granítica, podendo ser encontrado marginalmente em solos derivados de xistos, mesomediterrânico, supramediterrânico inferior e mesotemperado, sub-húmido a húmido, subserial de *Holco mollis-Quercetum pyrenaicae* e *Physospermo cornubiesensis-Quercetum suberis* (Costa, 2005).

Já o Urzal, com estevas, cresce sobre solos oligotróficos pouco profundos, decapitados, lixiviados e fortemente acidificados à superfície, meso a supramediterrânicos, sub-húmidos a húmidos, toledanotaganos, salmantinos, orensano-sanabrienses e margato-leoneses, subserial de *Sanguisorbo-Quercetum suberis*, *Arbutum-Quercetum pyrenaicae* e *Genisto falcatae-Quercetum pyrenaicae* (Costa, 2005).

Ocorrem também, mas com menos frequência, os carvalhais de carvalho negral, com a associação do tipo *Arbutus unedo-Quercetum pyrenaicae*, que são carvalhais de carvalho negral mesomediterrânicos, sub-húmidos a húmidos, luso-estremadurenses e sintranos (Costa, 2005).

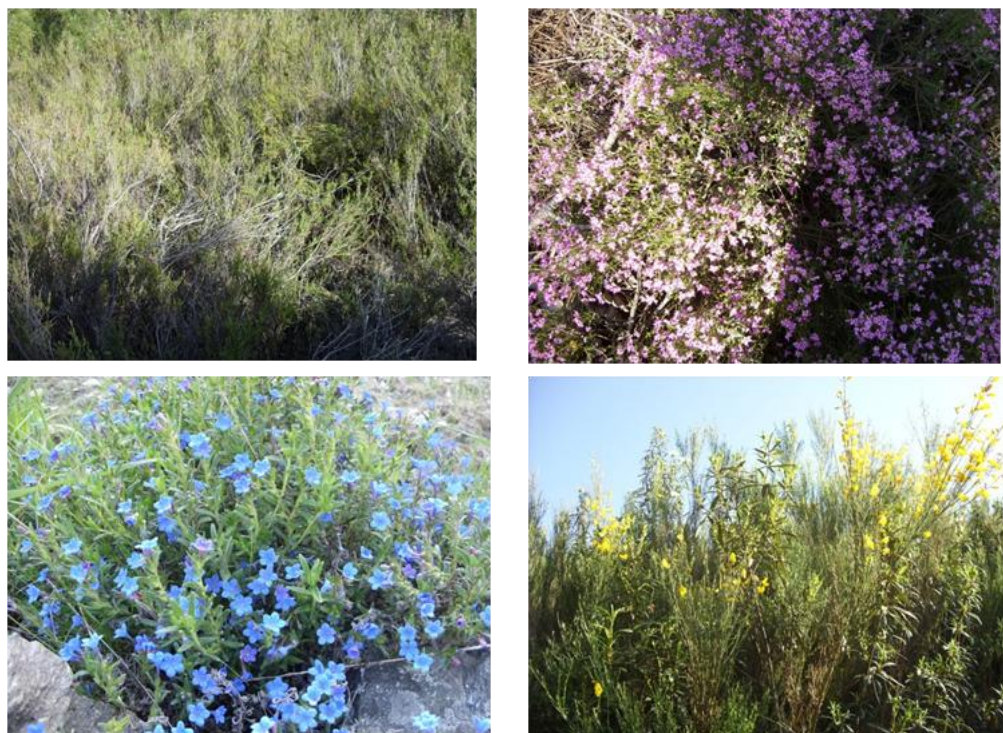


Figura 2.13: Imagens da Vegetação da zona em Abril (foto de Rita Salgueiro, 2011).

Por entre os matos identificam-se ainda com regularidade ao longo de todo o couto mineiro, o medronheiro *Arbutus unedo*. Constitui a associação vegetal do tipo *Phillyreo angustifoliae-Arbutetum unedonis* que corresponde a medronhais do termo-mesomediterrânicos, sub-húmidos, húmidos a hiper-húmidos de distribuição mediterrânica ocidental (Godinho, 2009).

2.7. Enquadramento histórico da actividade mineira na zona em estudo

A actividade mineira nas Minas da Panasqueira, como qualquer outra mina com alguma importância económica, apresenta um percurso intimamente ligado à história do próprio país e do mundo, sendo que na sua longa actividade regista alguns percalços e mesmo paralisações. Os motivos destas paralisações vão desde factores económicos como a cotação de minério e a sua utilidade face aos desenvolvimentos da sociedade ou ainda factores de ordem histórica como as duas Grandes Guerras (Lourenço, 2008).

Alguns registos históricos referem que os Romanos e mais tarde os Muçulmanos exploraram cassiterite, (Sn) na região da Panasqueira, embora os vestígios desta exploração sejam já escassos. Estes trabalhos caracterizavam-se por serem muito pequenos mas de grande extensão e vários cruzamentos. (Bocamina, 1997).

O interesse inicial pelo Volfrâmio começou quando um fabricante de carvão vegetal que trabalhava nas florestas da zona da Panasqueira encontrou uma rocha pesada e preta que entregou a um amigo numa vila de perto. Este homem acabou por levar o mineral até Lisboa e conseguiu fazer com que alguns investidores se interessassem ao ponto de pensar numa primeira exploração (Cavey & Gunning, 2006). A primeira referência escrita relativa às minas da Panasqueira remete ao ano de 1889 no “Catálogo

Descritivo da Secção de Minas da Exposição de Lisboa” onde se pode encontrar uma descrição de que já teria havido uma exploração rudimentar na região. (Silveira, 2008; Bocamina, 1997).

No dia 25 de Novembro de 1898, foi publicado no Diário do Governo a primeira concessão que abrangia as freguesias de Cebola (agora designado de S. Jorge da Beira) e Bodelhão (actualmente com a designação de Aldeia de S. Francisco de Assis), ambas pertencentes ao concelho da Covilhã e ainda Cabeço do Pião do Concelho do Fundão, localidades que foram pioneiras na extracção de tungsténio, seguindo-se as explorações de Vale das Freiras, de Vale da Ermida e da Barroca Grande (Silveira, 2008). Hoje em dia, todas estas localidades são globalmente chamadas de Couto Mineiro da Panasqueira. A primeira área onde foi explorada volframite foi no Cabeço do Pião, conhecido como Rio (Cavey & Gunning, 2006).

O interesse dos ingleses pela mina tem início em 1901 quando o Conde de Burnay compra a empresa que detinha a concessão da mina, arrendando-a a uma companhia inglesa (Lourenço, 2008).

Em 1904 é construída a primeira lavaria mecanizada, junto ao Cabeço do Pião (Rio), a operar na margem esquerda do rio Zêzere, havendo registos da entrega de 41 toneladas de minério a vários compradores. No entanto, a moagem e tratamento do minério continuou neste local até 1996. A partir desta data todo o equipamento de concentração foi mudado para a Barroca Grande, sendo esta a sua localização actual (Cavey & Gunning, 2006).

Em 1911 o Conde de Burnay vende pela segunda vez as minas, à Wolfram Mining and Smelting Company lideradas por G. Frederick Cowper por 400 000 escudos e com esta venda chega um novo modo de trabalho (Silveira, 2008). Em 1912 a empresa apostou bastante na exploração, tendo renovado e adquirido mais equipamento e tendo instalado pela primeira vez um cabo aéreo para transportar o minério dos vários locais para a Lavaria do Rio; nessa altura já trabalhavam 244 pessoas na mina que permitiam uma extracção de 267 toneladas de concentrados de volframite (Silveira, 2008).

Em 1914, com o início da grande guerra as operações mineiras desenvolveram-se imenso. O ritmo de produção cresceu, a planta de exploração aumentou e neste período trabalhavam já na mina 800 pessoas, e ainda mais 1000 a explorar pequenos filões à superfície, denominada exploração do quilo. Esta actividade passava pela recolha do minério à superfície e posterior venda aos donos da mina, que o pagavam ao peso (Figura 2.14; Cavey & Gunning, 2006).



Figura 2.14: Balança utilizada na actividade “Quilo” (extraído de Silveira, 2008).

De acordo com Bocamina (1997), em 1918 quando terminou a primeira Grande Guerra as minas paralisaram quase por completo. Passaram a trabalhar apenas cerca de 100 trabalhadores, executando pequenas reparações nas instalações e a procura e recuperação de volframite com estanho intensificou-se. Em 1927 produziram-se cerca de 110 toneladas de concentrados de cassiterite e 190 toneladas de concentrados de volframite (Cavey & Gunning, 2006). A 10 de Março de 1928 a companhia Wolfram Mining and Smelting Ltd passa a ser Beralt Tin & Wolfram Limited, reiniciando-se de forma intensa a extracção de volfrâmio, atingindo nesta altura a capacidade de produção de 30 toneladas por mês (Bocamina, 1997).

Nos anos seguintes a actividade mineira sofreu várias oscilações conforme o preço de mercado do volfrâmio até 1934, ano em que o preço de volfrâmio recuperou. As minas recuperaram rapidamente e a luta pelo volfrâmio era de tal ordem que chegaram a trabalhar 3000 pessoas nas margens do rio Zêzere na lavagem do minério.

Chegado o dia 12 de Junho de 1944, um decreto do governo português, feito a pedido dos Aliados, obrigou o fecho de todas as minas de volfrâmio no país como prova de fidelidade à aliança com Inglaterra, para que pudesse ser impossibilitada a exportação do minério para a Alemanha; com a decadência da mesma, Portugal decidiu satisfazer o pedido (Silveira, 2008).

No período pós Guerra, a produção foi recuperada apesar da cotação do volfrâmio ter baixado, apenas para aumentar no período da Guerra da Coreia (Lourenço, 2008).

Entre 1958 e 1963 houve nova queda do preço do mineral (Figura 2.15) e a saída de muitos trabalhadores em condições precárias na empresa. Assim, esta viu-se forçada a recrutar trabalhadores estrangeiros, nomeadamente de Cabo Verde, acabando a situação por dar azo a várias rixas entre mineiros Cabo-Verdianos e mineiros portugueses (Silveira, 2008). Em 1962 a mina começou a produção de concentrados de cobre com a recuperação dos estéreis da Lavaria (Lourenço, 2008).

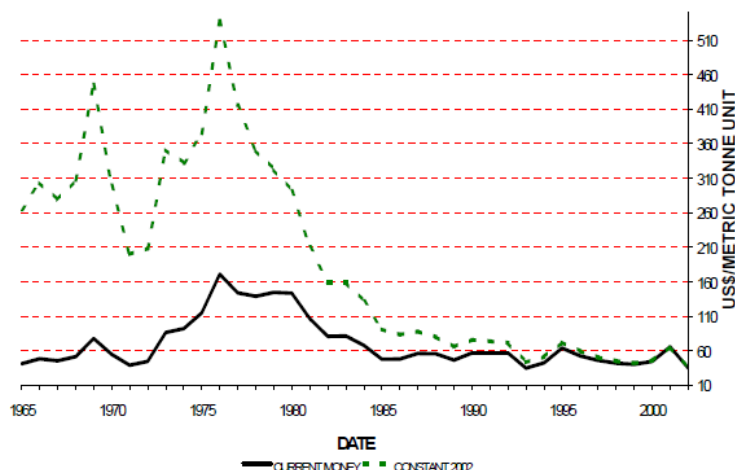


Figura 2.15: Evolução dos preços do volfrâmio concentrado de 1965 a 2002 (extraído de Cavey & Gunning, 2006).

Em 1967 a empresa Charter Consolidated PLC do Reino Unido comprou uma grande quantidade de acções e o preço do volfrâmio começou a subir, tiveram o seu máximo em 1970 mas voltaram a cair por volta de 1975, subiram novamente e voltaram a cair de forma dramática em 1980. Com todos estes altos e baixos a empresa precisava de se reorganizar (Cavey & Gunning, 2006).

Foi formada uma nova empresa Portuguesa com o nome Beralt Tin & Wolfram (Portugal) S.A. que adquiriu outros 20%, ficando assim em pé de igualdade com a Charter Consolidated (Cavey & Gunning, 2006).

Em 1974 a empresa mecanizou a sua exploração subterrânea, diminuindo a mão-de-obra e adaptando o método de exploração do minério a esta nova realidade. No final dos anos 70 abriu-se no sector da Barroca Grande um novo nível de extracção (Lourenço, 2008).

Quadro 2.2: Produção da Mina da Panasqueira de 1947 a 2001 (extraído de Cavey & Gunning, 2006).

Year	WO ₃ (tonnes)	Sn (tonnes)	Cu (tonnes)	ROM (tonnes)	Year	WO ₃ (tonnes)	Sn (tonnes)	Cu (tonnes)	ROM (tonnes)
1947	1,910			444,158	1976	1,597	75	1,440	435,900
1948	1,920	22		455,817	1977	1,287	58	1,176	405,230
1949	1,569	261		425,686	1978	1,450	62	1,101	435,085
1950	1,788	141		558,030	1979	1,783	88	1,818	455,011
1951	2,431	90		675,782	1980	2,145	133	2,524	522,456
1952	2,161	130		689,263	1981	1,808	147	2,131	537,808
1953	2,307	98		790,922	1982	1,849	156	1,753	689,054
1954	2,099	80		692,956	1983	1,580	126	1,511	558,289
1955	2,030	217		724,247	1984	2,085	158	1,427	666,095
1956	2,339	172		799,390	1985	2,539	90	932	804,736
1957	1,859	402		639,120	1986	2,667	66	858	675,396
1958	1,301	652		614,594	1987	2,011	60	607	474,845
1959	1,916	246		690,445	1988	2,300	57	582	466,582
1960	2,112	54		578,032	1989	2,296	59	665	592,838
1961	2,129	54	7	538,875	1990	2,343	51	530	612,634
1962	1,429	60	142	306,083	1991	1,619	43	455	412,055
1963	907	89	186	174,017	1992	1,864	37	498	490,706
1964	1,050	38	192	182,465	1993	1,280	28	418	331,562
1965	891	6	174	194,980	1994	100	2	37	7,489
1966	891	8	250	193,020	1995	1,467	14	0	335,058
1967	1,261	14	337	260,850	1996	1,305	15	550	302,896
1968	1,442	19	429	356,510	1997	1,729	44	483	430,696
1969	1,356	25	472	400,880	1998	1,381	24	279	344,200
1970	1,600	34	696	537,820	1999	750	7	77	178,591
1971	1,423	26	459	492,185	2000	1,269	12	132	332,013
1972	1,539	31	601	538,624	2001	1,194	23	118	378,191
1973	1,860	49	682	519,332	2002	1,179	21	81	345,550
1974	1,827	70	843	481,346	2003	1,213	20	99	354,924
1975	1,742	87	1,034	490,135	2004	1,277	50	138	431,876
Totals:						96,456	4901	28,924	27,453,330

A empresa Minorco S.A. passa a ser, conjuntamente com o estado português, a detentora da maioria do capital das minas a partir de 1990 e o preço do Volfrâmio volta a descer, fazendo com que ocorra o fecho das minas em 1993 e o despedimento de cerca de 660 trabalhadores existentes na altura.

Em 1994 o grupo economista canadiano Avocet Ventures compra a totalidade da empresa e voltou a abrir a produção mineira em 1995 (Bocamina, 1997). Em 1998 todas as operações de moagem foram mudadas do Rio para a Barroca Grande e começou a ser explorado um novo nível de extracção (Cavey & Gunning, 2006).

A empresa japonesa Sojitz Corporation é a presente detentora das minas da Panasqueira e futuramente a antiga Lavaria do Cabeço de Pião será o novo centro de atracções do concelho do Fundão, resultante da aprovação do Programa Integrado Turísticos de Natureza Estruturante e Base Regional (PITER) do Fundão no total de 35milhões e 638mil euros de investimento (Silveira, 2008).

Póvoas *et al.* (2006), admite que toda a riqueza patrimonial justifica a criação de um Parque Mineiro que, futuramente fosse integrado na Rede Europeia de Geoparques da UNESCO, procurando que o turismo científico e cultural possa coexistir com a actividade extractiva da mina, sem a perturbar, mas antes complementando-a.

2.8. Impactes da actividade mineira

Actualmente, as minas da Panasqueira são, no panorama nacional, uma das excepções por ainda se manter em actividade.

O primeiro dos riscos a abordar, talvez por ser o que tem maior impacte (mensurável) é o risco ambiental. A exploração do depósito da Panasqueira deu origem a escombreiras e a barragens de lamas com grandes volumetrias (Escombreira da Barroca Grande: 7000000 m³; Escombreira do Rio: 1200000 m³; Barragem da Barroca Grande - 193885 m³; Barragem do Rio - 731034 m³- Figura 2.16 a e b) e que são as fontes da poluição da área (Salgueiro et al., 2009).

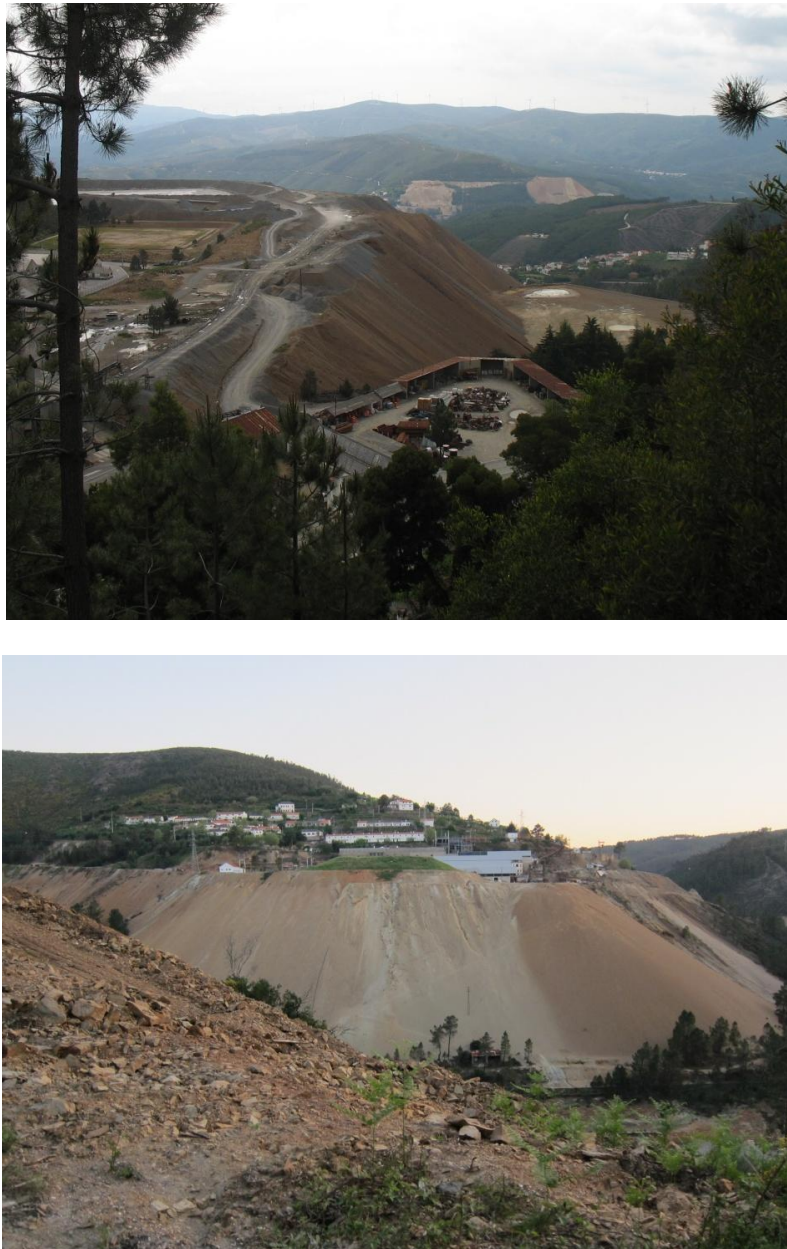


Figura 2.16: (a) Escombreira e barragem de lamas da Barroca Grande (foto de Nuno Barraca, 2011); (b) Escombreira do Rio (foto de Carla Candeias, 2010).

Relativamente aos rejeitados resultantes do processo de beneficiação (e-EcoRisk, 2007), o tamanho do grão e da composição mineralógica dos materiais são variáveis nas direcções horizontal e vertical. A

necessidade constante de moagens sucessivamente mais finas, enfrentada pela empresa a fim de libertar minérios em melhores condições económicas, deu origem a rejeitados mais finos. Estas restrições têm contribuído para modificar os métodos de deposição de estéreis, que são classificados nas seguintes categorias: (a) Estéreis grosseiros de mina; (b) Estéreis grosseiros obtidos por separação pesada; (c) Areia e (d) Lodos e lamas aquosas. Os três primeiros são dispostos em escombreyras enquanto os lodos e as lamas aquosas são lançadas em barragens construídas especificamente para esse fim (e-EcoRisk, 2007).

Nestes materiais, o As é um elemento importante uma vez que a arsenopirite é o sulfureto mais comum na paragénese da Panasqueira (Breiter, 2001 *in* Salgueiro *et al* 2009). Conhecendo o potencial poluente do As, este é um elemento crítico não só devido à extensão de dispersão do mesmo pelas redondezas das escombreyras mas também devido à sua toxicidade.

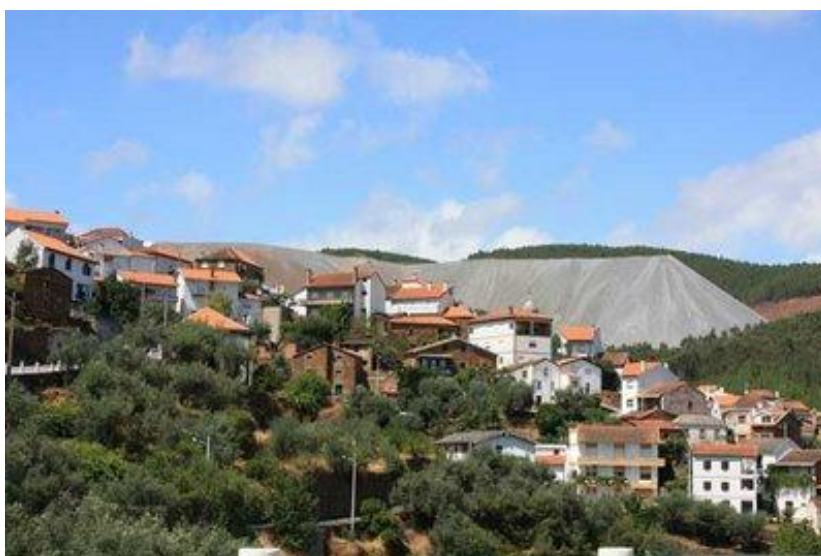


Figura 2.17: (a) Perspectiva de S. Francisco de Assis (foto de Carla Candeias, 2010); (b) Perspectiva da escombreyra da Barroca Grande (foto de Nuno Barraca, 2011).

No caso particular da envolvente da zona de São Francisco de Assis (Figura 2.17 a e b) podem ocorrer os seguintes impactes:

- (a) transporte eólico dos materiais de granulometria fina depositados nas duas escombreyras e consequente deposição nos solos da zona envolvente;
- (b) deposição de poeiras contaminadas com As em zonas urbanas;
- (c) mobilização dos materiais para ambientes geoquímicos secundários, com o consequente transporte por exemplo em suspensão nas águas superficiais, fazendo com que haja uma dispersão e acumulação na ribeira de Casinhas (Ávila *et al*, 2008a).
- (d) geração de drenagem ácida de mina e consequente aumento de acidez e da concentração de metais nas águas de superfície;
- (e) contaminação da vegetação local e de vegetais utilizados para a alimentação

Além da problemática do Arsénio, existem também outros riscos inerentes às duas escombreyras (Barroca Grande e Rio) como a grande dificuldade de fixação da vegetação natural nas suas vertentes e os declives muito acentuados, razões que poderão levar a não haver entraves a velocidades de escorrência da água, o que poderá levar a desmoronamentos.

A barragem de lamas existente no topo SE da escombreyra do Rio possui um coroamento cujo objectivo é o encaixe do excesso de água. Este coroamento no início da barragem tem sensivelmente 2.5 m de altura e há zonas, nomeadamente mais no final da barragem, em que chega a ser de apenas 0.5 m. Outro problema que se verifica nesta barragem é o facto de os cachimbos estarem entupidos e portanto a drenagem do excesso de água ser deficitária existindo a possibilidade de ela galgar o coroamento, por outro lado a água que se infiltra e percola através da barragem representa um perigo acrescido pois daí resulta a formação de águas ácidas com elevados teores de metais e sulfato.

Na base do talude desta barragem, existe um canal de recolha (quando não está entupido por grosseiros que escorregam do talude) destas águas ácidas e dos lixiviados provenientes da lavaria, que são bombeados até à estação de neutralização (ou ETA) onde se processa a separação das fases líquida e dos sólidos suspensos, a água é neutralizada com cal e descarregada no Rio Zêzere e a polpa sobrenadante é novamente enviada para a barragem de lamas, havendo assim uma constante retroalimentação desta barragem. Este retorno é feito recorrendo a uma tubaria em ferro muito enferrujada e por vezes quase se apresenta coberta por ravinamentos provenientes do talude superior.

Além da poluição provocada pelas escombreyras e barragens, é de salientar o impacte visual na região devido à volumetria das escombreyras, nomeadamente a da Barroca Grande, que crescem de dia para dia.

Segundo Valente *et al* (2008), os impactes negativos e os prejuízos são bastante claros para toda a população da zona. Mais de 50% dos inquiridos referem que a actividade mineira teve impacto razoável ou elevado relativamente à contaminação da água, contaminação dos solos, e danos e doenças nas culturas, resultantes numa degradação da saúde e bem-estar (Figura 2.18).

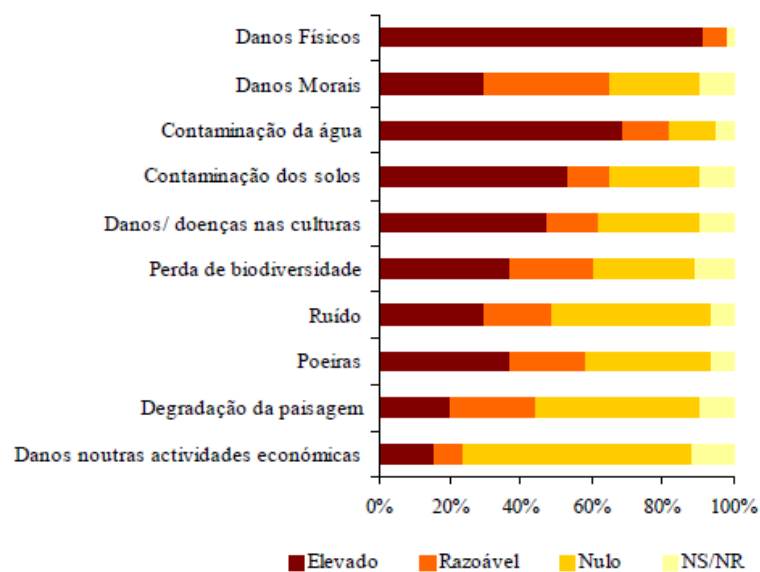


Figura 2.18: Diferentes impactes negativos da actividade mineira na Panasqueira (extraído de Valente et al., 2008).

3. Métodos e técnicas

3.1 Amostragem

A área em estudo (área envolvente ao Couto Mineiro da Panasqueira) ocupa a zona Este da carta 245 Silvares (Fundão) (Figura 3.1).

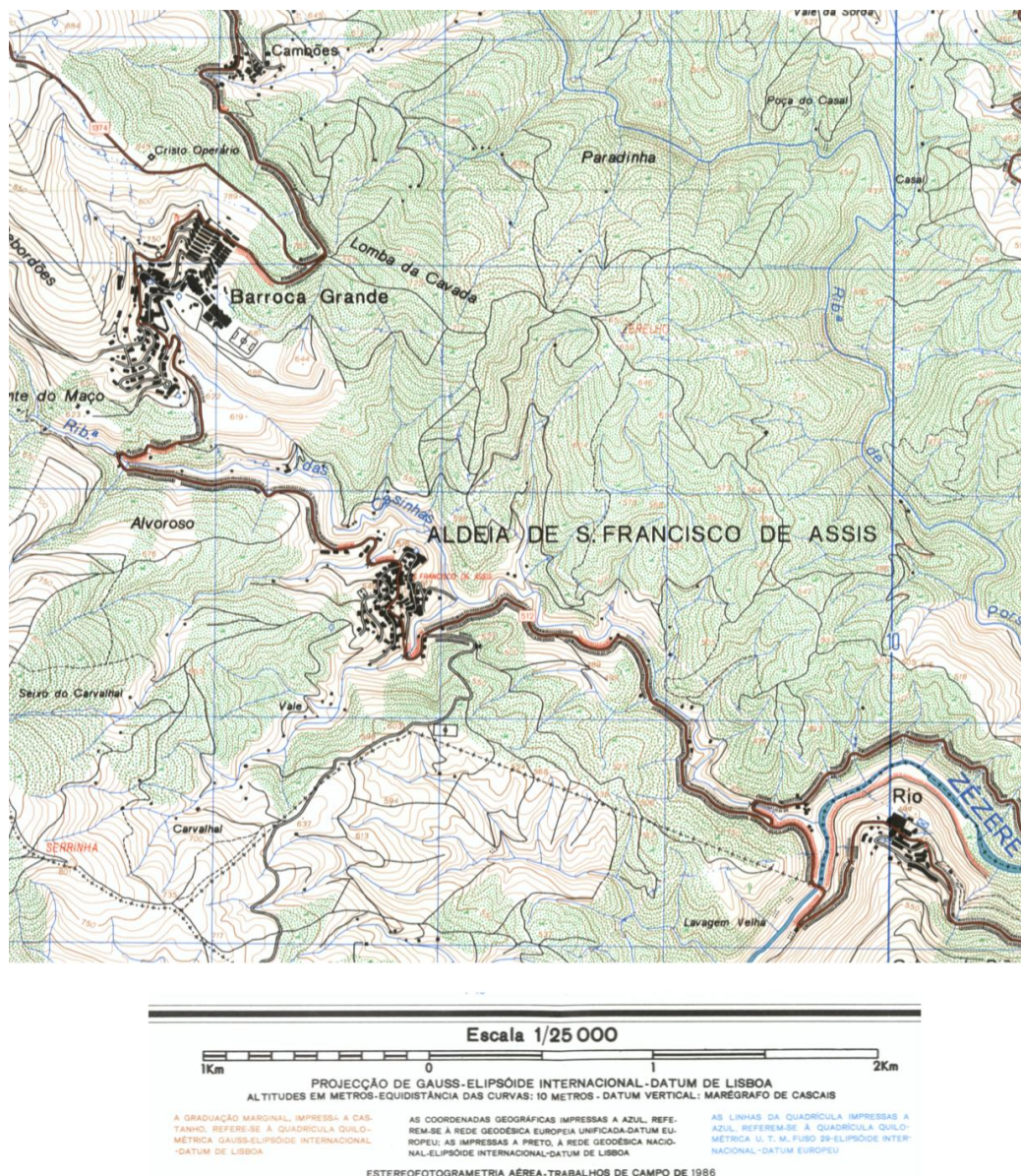


Figura 3.1: Extracto da Carta Militar 245 Silvares - Fundão (Instituto Geográfico do Exército, escala 1/25000).

Para compreender o comportamento geoquímico de um conjunto de elementos químicos nesta região mineira, optou-se por estudar quatro meios amostrais (solos, águas, poeiras e plantas), por constituírem os mais importantes meios de caracterização geoquímica de uma área e avaliar o grau de impacte das actividades antrópicas nos diferentes ecossistemas.

As amostras objecto deste trabalho foram colhidas em duas campanhas realizadas na área envolvente à escombreira da Barroca Grande. A primeira campanha realizou-se em Setembro de 2010, com o objectivo de colher uma amostra de solo superficial e outra a 15 cm de profundidade, segundo uma malha quadrada regular de 500 m x 500 m (Figura 3.2).

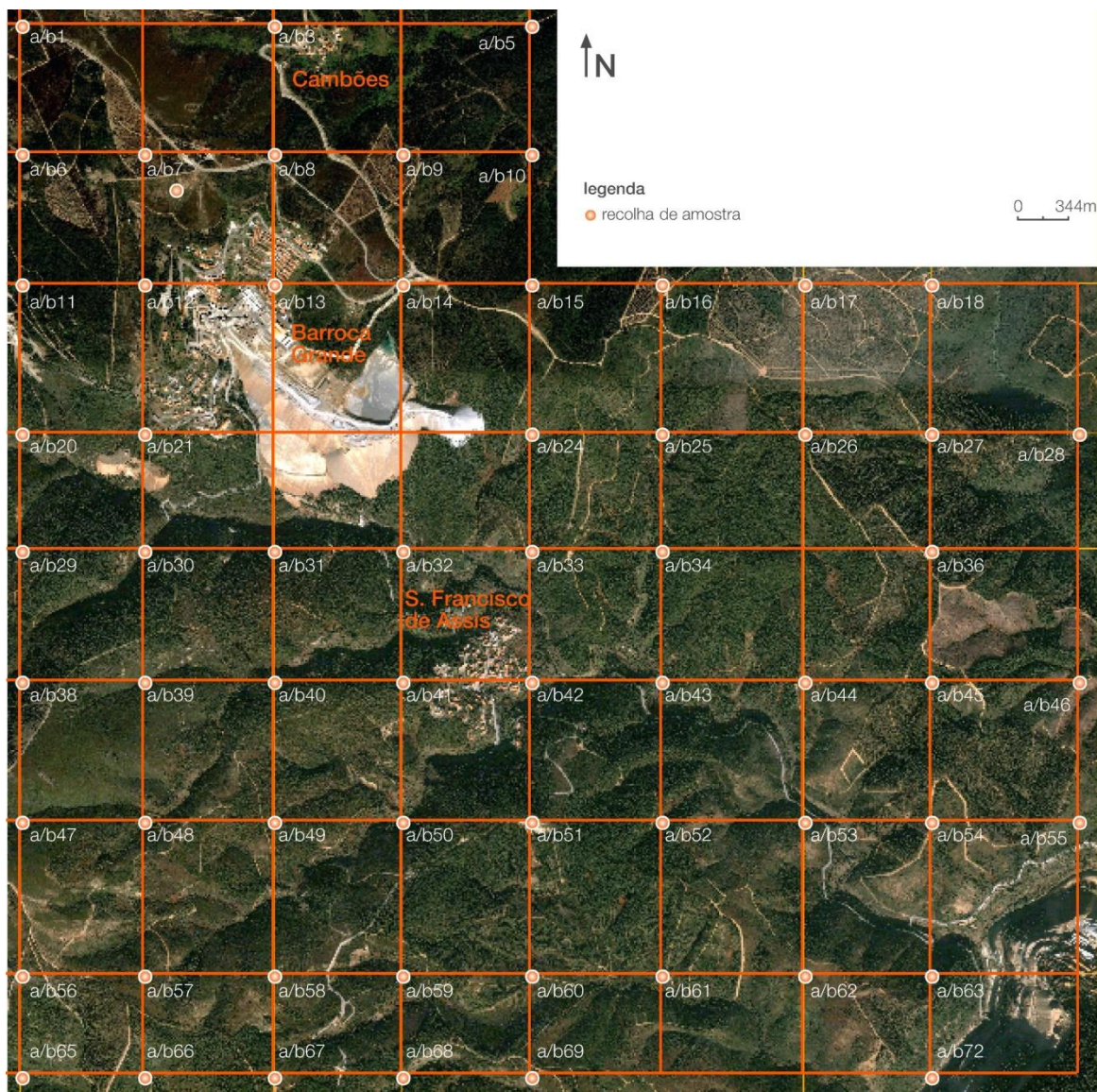


Figura 3.2: Malha de amostragem dos solos colhidos na envolvente ao Couto mineiro da Panasqueira (carta elaborada por Carla Candeias).

Numa segunda campanha, realizada em Abril de 2011, colheram-se amostras de solos das plantas, plantas hortícolas para consumo humano, poeiras e águas, apenas na Aldeia de S. Francisco de Assis. (Figura 3.3).

O meio amostral designado por solo superficial merece uma atenção particular pois é aquele que irá permitir definir as zonas anómalas resultantes das actividades antrópicas; já o solo colhido a 15 cm de profundidade irá permitir efectuar a cartografia da componente geogénica.

O estudo das águas permitirá definir a influência dos solos e actividades antrópicas na qualidade das águas para consumo humano e para rega, e de que modo a qualidade destas águas pode influenciar os produtos hortícolas consumidos pela população local. No caso das águas de rega (água de poços) estas foram colhidas amostras de água em algumas residências uma vez que se constatou que a grande maioria dos habitantes utilizava a água da rede pública para esse efeito. Foram adicionalmente colhidas 2 amostras de água de rede para comparação. Também se procedeu à colheita de uma amostra de água da ribeira do Barroco uma vez que se constatou que essa água também era utilizada para a rega.



Figura 3.3: Locais de colheita das amostras de solos, águas, plantas e poeiras em São Francisco de Assis (imagem da Google Earth adaptada por Carla Candeias).

As plantas e o solo das plantas (rizosfera) são os meios amostrais que irão permitir definir o grau de contaminação proveniente do solo e a sua transferência para as culturas de consumo humano. A colheita de plantas hortícolas e respectivos solos foi feita nos quintais de algumas habitações de S. Francisco de Assis.

Por fim, as poeiras permitem definir a transferência eólica dos contaminantes a partir das escombreiras e a sua ligação com o solo e a qualidade do ar que é inalado pelas povoações da área em estudo. A colheita de poeiras foi feita à porta das casas e nas estradas.

3.1.1. Colheita de solos

As amostras de solo, por evidenciarem a assinatura geoquímica da rocha-mãe e dos focos de poluição tornam-se num meio amostral fundamental.

A campanha de amostragem de solos culminou com a colheita de 62 amostras de solo a duas profundidades (à superfície e a 15 cm de profundidade).

Para cada amostra colhida foram obtidas as coordenadas com GPS Magellon Sportrak, foram tiradas fotografias e notas que caracterizam o local (Figura 3.4b). Na amostragem houve a preocupação de retirar o material superficial (caso existisse) com a pá de jardineiro, colheu-se o solo para um saco previamente identificado com marcador indelével, por fora, com a referência da amostra (Figura 3.4a). Colocou-se dentro do saco uma etiqueta com a referência da amostra escrita com lápis para evitar contaminação e fechou-se o saco com cordel.

Durante o processo de amostragem houve o cuidado de manter sempre o mesmo procedimento de colheita. Sempre que foi possível realizar a colheita das amostras a 15 cm de profundidade, esta foi efectuada. No caso das amostras superficiais foi utilizada a referência [HA] e no caso das amostras colhidas a 15 cm de profundidade foi utilizada a referência [HB].



Figura 3.4: (a) Colheita de uma amostra de solo, pá de jardineiro; (b) Caderno de campo e GPS (fotos de Rita Salgueiro, 2011).

3.1.2. Colheita de plantas

A campanha de amostragem de plantas permitiu a colheita de 17 plantas hortícolas, de que se destacam as espécies *Solanum tuberosum*, Sava (vulgo batateira) e *Brassica oleracea* L. (vulgo couve) por serem as masi representativas na amostragem.

Os locais de amostragem foram identificados na imagem do Google Earth (Figura 3.3). Foi também realizado o respectivo registo fotográfico, e registadas algumas notas relativas às características particulares do local. Em cada local foi colhida a planta hortícola, que foi colocada dentro de um saco de plástico previamente identificado com a referência da amostra a marcador indelével (Figuras 3.5a e b). Foi colocado no interior uma etiqueta com a respectiva referência da amostra escrita a lápis, sendo que para as plantas se usou a referência P, seguido do número da amostra.

3.1.3. Colheita de amostras de solo da rizosfera

A campanha de amostragem do solo das plantas resultou em 17 amostras de solo tendo sido para o efeito utilizados sacos de plástico, papel, lápis, pá de jardineiro, máquina fotográfica, marcador indelével e cordel.



Figura 3.5: (a) Exemplo de um quintal onde foi colhida uma amostra (foto de Rita Melo, 2011); b) Recolha de uma couve num quintal designado (foto de Paula Ávila, 2011).

No local da colheita da planta procedeu-se à colheita da correspondente amostra de solo, com a pá de jardineiro, tendo sido colocada dentro de um saco previamente identificado com marcador indelével. Por fim colocou-se uma etiqueta com a referência do solo e fechou-se com um cordel. Para o solo das plantas utilizou-se a referência C seguido do número da amostra.

3.1.4. Colheita de amostras de água

Na mesma campanha, em São Francisco de Assis, efectuou-se a colheita de 6 amostras de água. As amostras foram identificadas com as letras UW.

A garrafa foi previamente identificada com a referência da amostra tendo sido utilizado um marcador indelével. No local lavou-se uma garrafa de polietileno de 500 ml com a água a amostrar. De seguida procedeu-se à colheita da amostra que foi guardada num local sem luz solar directa e a uma temperatura constante de 4°C (dentro de uma arca frigorífica).

Para a análise dos elementos traço, no laboratório canadiano acreditado ACME Analytical Laboratories Ltd., colheu-se uma outra amostra num frasco de 100 ml com a água da colheita tendo-se seguido os mesmos procedimentos referidos anteriormente.

Em cada local de amostragem foram registadas no caderno de campo as coordenadas GPS assim como os parâmetros físico-químicos registados “in-situ” (valores de pH, temperatura, salinidade, Sólidos dissolvidos totais, Condutividade Eléctrica, Eh e Oxigénio dissolvido (em % e ppm) obtidos a partir de uma multi-sonda (Figura 3.6c)). Ainda no local efectuou-se a determinação do teor de bicarbonatos (através da titulação potenciométrica), sempre que o pH da amostra fosse superior a 4.5. Para o efeito pipetou-se um volume de 50 ml água do local para um copo, com o auxílio de uma pipeta adicionou-se a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,16 N) até se atingir o valor final de pH 4.5. Por fim, regista-se o volume de ácido utilizado (Figura 3.6d).

A colheita de amostras para a especiação do arsénio (As^{3+} e As^{5+}) e Ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) tem um procedimento diferente. Este procedimento consistiu na colheita de amostras de água em frascos de

vidro escuro com 30ml de capacidade, onde previamente se adicionou 0.35 ml de HCl (~1% da amostra) para efeitos de preservação da amostra. As águas foram filtradas (utilizando filtros descartáveis) com uma seringa que se lava com a água a amostrar (Figura 3.6b). A amostragem das águas subterrâneas, acabou por ser facilitada já que na maioria dos casos existia um sistema de bombagem utilizado pelos utilitários na rega diária dos produtos hortícolas (Figura 3.6a).

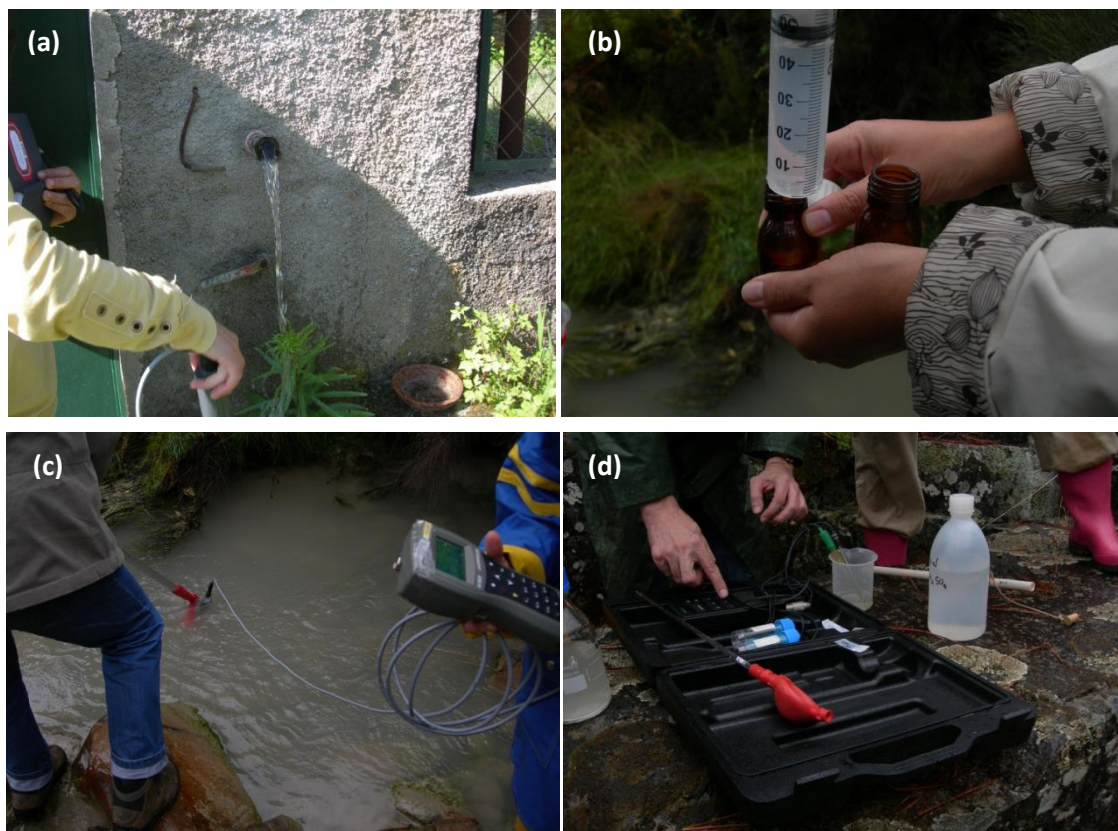


Figura 3.6: (a) Exemplo da colheita de uma água de profundidade (poço) (foto de Carla Candeias, 2011); (b) Imagem da seringa, filtro individual e frascos de vidro escuro para a especiação (foto de Rita Melo, 2010); (c) Multi-sonda utilizada no campo (foto de Rita Melo, 2010); d) Foto ilustrando o procedimento de titulação para a determinação do teor de bicarbonatos (foto de Rita Melo, 2010).

3.1.5. Colheita de amostras de poeiras (Road Dust)

Nesta campanha, foram ainda colhidas 13 amostras de poeiras, dentro da Aldeia de S. Francisco de Assis, estando os locais devidamente identificados na figura 3.3. As amostras de poeiras foram identificadas com a letra D.



Figura 3.7: Procedimento de colheita de poeiras ("road dusts") nas estradas de S. Francisco de Assis (foto de Rita Melo, 2011).

As amostras de poeiras que se encontravam no local foram obtidas por varrimento com uma vassoura para a pá e colocadas, juntamente com uma etiqueta com a identificação da amostra, dentro de um saco previamente identificado com marcador indelével.

3.2. Tratamento laboratorial das amostras para posterior análise

3.2.1. Amostras de Solo representativas de duas profundidades (HA, HB) e da rizosfera (C)

As amostras de solo foram tratadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Para o procedimento laboratorial de tratamento dos solos é necessário: sacos de plástico de tamanho médio, sacos de plástico de tamanho pequeno, copos de plástico tamanho médio (50 ml), copos de plástico tamanho pequeno (10ml), álcool, marcador indelével, tabuleiros, estufa, moinho de ágata, papel, balança, peneiro 2mm e peneiro 80 mesh (< 170 micra) se necessário. O procedimento para o tratamento dos solos encontra-se definido no fluxograma da figura 3.8.

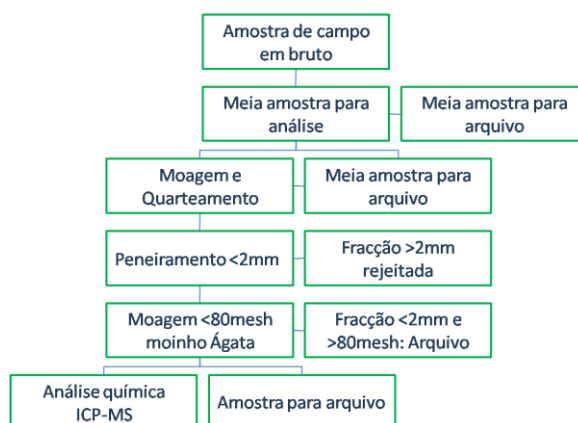


Figura 3.8: Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho para a preparação e análise das amostras de solo.

A primeira fase do tratamento consistiu em colocar a amostra num tabuleiro de plástico, previamente lavado e passado com álcool, devidamente identificado com o número da amostra. As amostras foram colocadas numa estufa a secar a uma temperatura não superior a 40 °C durante 2 dias. Depois de confirmar que estão completamente secas, cada amostra é posteriormente quarteada até se obter duas amostras representativas da amostra inicial, cada uma com sensivelmente metade do total. Uma delas é guardada num saco de plástico médio, identificado com a referência da amostra (testemunho) e a outra é peneirada a 2mm. A fracção inferior a 2 mm é guardada num recipiente de plástico devidamente identificado com a referência da amostra, local da amostragem, ano e nome do responsável. Entre cada peneiramento os peneiros são lavados com água e passados com álcool e ar comprimido de modo a evitar possíveis contaminações (Figura 3.9).

Uma porção da amostra de granulometria inferior a 2 mm foi posteriormente moída num moinho de ágata durante 4 minutos. Para garantir a granulometria do moinho a amostra é passada por um peneiro de plástico com malha 80 mesh (170 micra). No final de todo o processo, retiram-se cerca de 3 g de amostra que foi posteriormente enviado para análise química no *ACME Analytical Laboratories*.

Deve ter-se em atenção que entre cada procedimento de moagem a panela de ágata foi lavada com água e um esfregão, depois passada por álcool e ar comprimido para evitar contaminações (Figura 3.9).

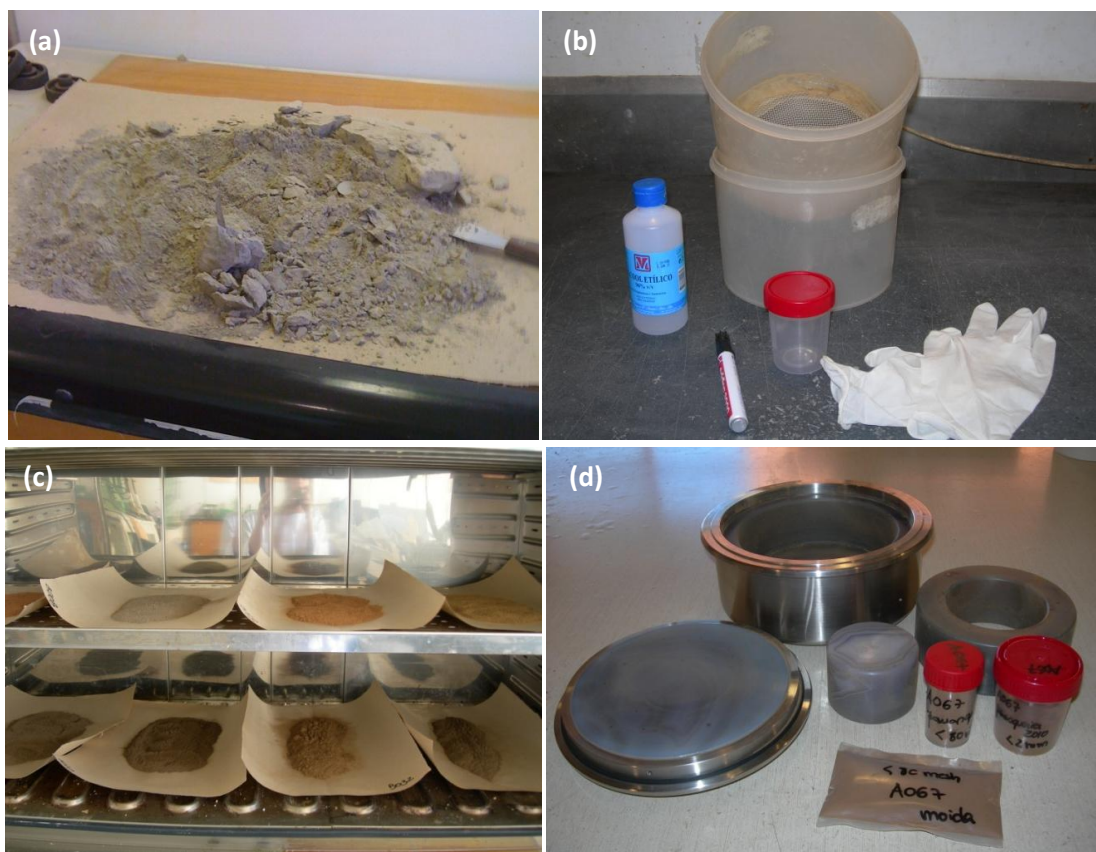


Figura 3.9: (a) Exemplo de um solo colhido prestes a ser quarteador; (b) Peneiros, álcool, marcador, luvas e frasco de 50 ml; c) Estufa e solos na secagem; d) Panela de Ágata, recipientes com amostras, excedente da amostra em saco (fotos de Carla Candeias).

3.2.2. Amostras de plantas

No laboratório as amostras de plantas foram acondicionadas durante dois dias em ambiente fresco.

Para o tratamento laboratorial destas foi necessário utilizar o seguinte material: tabuleiros, álcool, tesoura, balança, faca, sacos de plástico grandes e pequenos, moinho de cozinha, moinho de café, peneiro 80 mesh se necessário, marcador indelével, papel e pincel. Na figura 3.10 apresenta-se o fluxograma de laboratório que se detalhará de seguida.

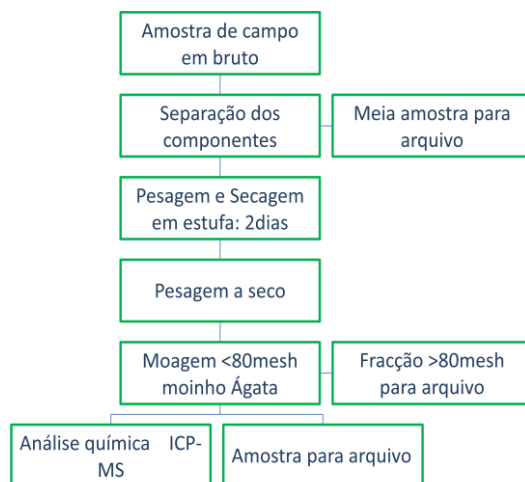


Figura 3.10: Fluxograma ilustrando as diferentes fases do trabalho para a preparação e análise das amostras as plantas.

No laboratório cada planta foi retirada do saco e lavada com água corrente de forma a remover toda a terra que se encontrava junto com a raiz ou mesmo nas folhas. Após a lavagem, coloca-se todos os constituintes da mesma planta num único tabuleiro (previamente limpo com álcool e ar comprimido) com as diferentes componentes devidamente individualizadas (raiz, caule, folhas, frutos). As amostras foram posteriormente secas ao ar.

Antes de colocar as amostras na estufa a uma temperatura de 40 °C, cada constituinte da planta foi pesado numa balança e anotado o seu peso. De forma a facilitar a secagem os tubérculo/frutos foram cortados em fatias para garantir uma secagem mais rápida e para que os mesmos não apodreçam (Figura 3.11).



Figura 3.11: (a) Imagem de laboratório das plantas antes de irem à estufa; (b) Pesagem das plantas antes de secas; (c) Amostra depois de seca; (d) Amostras ensacadas antes de moer e depois de moer (fotos de Rita Melo).

Depois de seco, cada constituinte foi pesado novamente e guardado em sacos devidamente identificados a marcador indelével com a referência da amostra e a parte a que corresponde.

Por fim, na última fase de laboratório, cada constituinte da planta foi moído num moinho de cozinha para que fique com dimensões relativamente pequenas para ser moído novamente num moinho de café. O objectivo é a redução da amostra a uma dimensão inferior a 170 micra (< 80 mesh). Depois de moída, foi pesada uma porção de cerca de 3 gramas da amostra. As amostras foram enviadas para análise nos laboratórios ACME no Canadá. O excedente da planta é guardado no mesmo saco e o excedente da moagem num saco devidamente identificado (Figura 3.11).

Certos constituintes das amostras não apresentavam peso mínimo suficiente para que, depois deste processo, se conseguisse obter as 3 g necessárias para analisar. Registaram-se casos em que a sua totalidade foi enviada para análise pelo que não se guardou uma amostra testemunho (Figura 3.11).

Para evitar contaminações entre amostras os dois moinhos foram limpos com ar comprimido, álcool e novamente ar comprimido e o peneiro foi lavado, seco e passado por álcool.

3.2.3. Amostras de água de poços e de abastecimento público (rede)

As amostras de água trazidas do campo (nos recipientes de polietileno de 0.5 litros) foram filtradas no laboratório utilizando para o efeito unidades de filtração, (Figura 3.12) equipadas com filtros 0.45 μm . Após colocação do filtro e confirmação de que o recipiente superior da unidade de filtração está bem fixo, coloca-se um volume de 100 ml da água a filtrar.



Figura 3.12: (a) Garrafas de águas de campo e respectivas referências; (b) Águas de campo organizadas com respectivas unidades de filtração.

Concluído o processo de filtração, retira-se a água do recipiente inferior e divide-se o volume em dois tubos de 50 ml devidamente referenciados com mesmo nome da amostra que lhe deu origem. Uma das amostras, a utilizada para a análise dos catiões maiores e os elementos traço, foi acidificada com 2 gotas de ácido nítrico com o objectivo de evitar a actividade bacteriana. A outra amostra foi apenas conservada a cerca de 4 °C para posterior análise dos aniões maiores por cromatografia iónica.

3.2.4. Amostras de Poeiras ("Road Dusts")

As poeiras foram colocadas num tabuleiro devidamente limpo com álcool e ar comprimido e identificado com o número da amostra. Cada uma das amostras foi posteriormente seca numa estufa a uma temperatura de aproximadamente 40 °C. Após secagem realizou-se o quarteamento de cada uma das amostras, retendo-se metade num saco para testemunho. A restante amostra foi moída num almofariz e peneirada num peneiro de 80 mesh de forma a garantir que a amostra a enviar para análise correspondia à fracção inferior a 80 mesh. Cerca de 3 g de amostra foram enviadas para análise no mesmo laboratório acreditado já referido anteriormente (Figura 3.13).



Figura 3.13: (a) Amostra de poeira colocada no almofariz para procedimento de moagem; (b) Saco de campo, frascos com amostra para testemunho e saco com amostra para análise.

3.3. Procedimentos experimentais e métodos de análise

A análise química das amostras de solos, plantas, amostras de águas e poeiras foi efectuada no laboratório comercial, internacionalmente acreditado, ACME Analytical Laboratories Ltd. - ISSO 9002 Accredited Co., em Vancouver, Canadá. As amostras enviadas para o laboratório foram devidamente codificadas.

3.3.1. Análise de Solos e Poeiras

As amostras de solos e de poeiras foram analisadas para 36 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, V, W, Zn - Anexo I (relativo ao horizonte A), Anexo II (relativo ao horizonte B) e Anexo III (relativo às amostras de poeiras) por ICP-MS. O método consistiu na decomposição de 0.5 g de amostra com aqua regia a 95 °C. No Quadro 3.1 são apresentados os limites de detecção do método.

Quadro 3.1: Limites de detecção (LD) fornecidos pelo Laboratório ACME para análise de amostras de solos [12].

Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD
Ag	0.1 mg kg ⁻¹	Co	0.1 mg kg ⁻¹	Mn	1 mg kg ⁻¹	Se	0.5 mg kg ⁻¹
Al	0.01 %	Cr	1 mg kg ⁻¹	Mo	0.1 mg kg ⁻¹	Sr	1 mg kg ⁻¹
As	0.5 mg kg ⁻¹	Cu	0.1 mg kg ⁻¹	Na	0.001 %	Te	0.2 mg kg ⁻¹
Au	0.5 µg kg ⁻¹	Fe	0.01 %	Ni	0.1 mg kg ⁻¹	Th	0.1 mg kg ⁻¹
B	20 mg kg ⁻¹	Ga	1 mg kg ⁻¹	P	0.001 %	Ti	0.001 %
Ba	1 mg kg ⁻¹	Hg	0.01 mg kg ⁻¹	Pb	0.1 mg kg ⁻¹	Tl	0.1 mg kg ⁻¹
Bi	0.1 mg kg ⁻¹	K	0.01 %	S	0.05 %	V	2 mg kg ⁻¹
Ca	0.01 %	La	1 mg kg ⁻¹	Sb	0.1 mg kg ⁻¹	W	0.1 mg kg ⁻¹
Cd	0.1 mg kg ⁻¹	Mg	0.01 %	Sc	0.1 mg kg ⁻¹	Zn	1 mg kg ⁻¹

3.3.2 Análise de Plantas

A amostragem de plantas é um método eficaz de prospecção geoquímica e em estudos de índole ambiental, pois o seu sistema radicular retira do solo os nutrientes ricos em minerais. Dependendo do tamanho da planta e particularmente do tamanho das suas raízes, consegue-se obter uma assinatura geológica representativa de um determinado local. As amostras de plantas foram analisadas para 37 elementos (Au, Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn - Anexo IV) por ICP-MS para limites de detecção ultra baixos. O método consistiu na decomposição de 0.5 g de amostra com HNO₃ e com aqua regia. No Quadro 3.2 são apresentados os limites de detecção do método.

Quadro 3.2: Limites de detecção fornecidos pelo laboratório ACME para análise de amostras de plantas [12].

Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD
Au	0.2 µg kg ⁻¹	Cr	0.1 mg kg ⁻¹	Na	0.001 %	Th	0.01 mg kg ⁻¹
Ag	2 µg kg ⁻¹	Cu	0.01 mg kg ⁻¹	Ni	0.1 mg kg ⁻¹	Ti	1 mg kg ⁻¹
Al	0.01 %	Fe	0.001%	P	0.001 %	Tl	0.02 mg kg ⁻¹
As	0.1 mg kg ⁻¹	Ga	0.1 mg kg ⁻¹	Pb	0.01 mg kg ⁻¹	U	0.01 mg kg ⁻¹
B	1 mg kg ⁻¹	Hg	1 µg kg ⁻¹	S	0.01 %	V	2 mg kg ⁻¹
Ba	0.1 mg kg ⁻¹	K	0.01 %	Sb	0.02 mg kg ⁻¹	W	0.1 mg kg ⁻¹
Bi	0.02 mg kg ⁻¹	La	0.01 mg kg ⁻¹	Sc	0.1 mg kg ⁻¹	Zn	0.1 mg kg ⁻¹
Ca	0.01 %	Mg	0.001 %	Se	0.1 mg kg ⁻¹		
Cd	0.01 mg kg ⁻¹	Mn	1 mg kg ⁻¹	Sr	0.5 mg kg ⁻¹		
Co	0.01 mg kg ⁻¹	Mo	0.01 mg kg ⁻¹	Te	0.02 mg kg ⁻¹		

O teor total relativo a cada uma das plantas foi calculado empregando a seguinte fórmula:

$PT = ((PR * [TER]) + (PC * [TEC]) + (PF * [TEF]) + (PFR * [TEFR])) / (PR + PC + PF + PFR)$, sendo: PT – Planta Total, PR – Peso seco Raiz, TER – Teor do elemento na raiz; PC – Peso seco do caule; TEC – Teor do elemento no caule; PF – Peso

seco nas folhas; TEF – Teor do elemento nas folhas; PFR – Peso seco nos frutos (ou tubérculo); TEFr – Teor do elemento nos frutos (ver Anexo IV).

3.3.3. Análise de Águas

As amostras de água deste trabalho (UW1, UW4, UW5, UW6, UW7 e UW8) foram analisadas para de 69 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) por ICP-MS no laboratório ACME. No Quadro 3.3 são apresentados os limites de detecção do método.

Quadro 3.3: Limites de detecção fornecidos pelo laboratório ACME para análise de amostras de água [12].

Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD	Elemento	LD
Ag	0.05 µg L ⁻¹	Er	0.01 µg L ⁻¹	Nb	0.01 µg L ⁻¹	Sn	0.05 µg L ⁻¹
Al	1 µg L ⁻¹	Eu	0.01 µg L ⁻¹	Nd	0.01 µg L ⁻¹	Sr	0.01 µg L ⁻¹
As	0.5 µg L ⁻¹	Fe	10 µg L ⁻¹	Ni	0.2 µg L ⁻¹	Ta	0.02 µg L ⁻¹
Au	0.05 µg L ⁻¹	Ga	0.05 µg L ⁻¹	P	20 µg L ⁻¹	Tb	0.01 µg L ⁻¹
B	5 µg L ⁻¹	Gd	0.01 µg L ⁻¹	Pb	0.1 µg L ⁻¹	Te	0.05 µg L ⁻¹
Ba	0.05 µg L ⁻¹	Ge	0.05 µg L ⁻¹	Pd	0.2 µg L ⁻¹	Th	0.05 µg L ⁻¹
Be	0.05 µg L ⁻¹	Hf	0.02 µg L ⁻¹	Pr	0.01 µg L ⁻¹	Ti	10 µg L ⁻¹
Bi	0.05 µg L ⁻¹	Hg	0.1 µg L ⁻¹	Pt	0.01 µg L ⁻¹	Tl	0.01 µg L ⁻¹
Br	5 µg L ⁻¹	Ho	0.01 µg L ⁻¹	Rb	0.01 µg L ⁻¹	Tm	0.01 µg L ⁻¹
Ca	0.05 mg L ⁻¹	In	0.01 µg L ⁻¹	Re	0.01 µg L ⁻¹	U	0.02 µg L ⁻¹
Cd	0.05 µg L ⁻¹	K	0.05 mg L ⁻¹	Rh	0.01 µg L ⁻¹	V	0.2 µg L ⁻¹
Ce	0.01 µg L ⁻¹	La	0.01 µg L ⁻¹	Ru	0.05 µg L ⁻¹	W	0.02 µg L ⁻¹
Cl	1 mg L ⁻¹	Li	0.1 µg L ⁻¹	S	1 µg L ⁻¹	Y	0.01 µg L ⁻¹
Co	0.02 µg L ⁻¹	Lu	0.01 µg L ⁻¹	Sb	0.05 µg L ⁻¹	Yb	0.01 µg L ⁻¹
Cr	0.5 µg L ⁻¹	Mg	0.05 mg L ⁻¹	Sc	1 µg L ⁻¹	Zn	0.5 µg L ⁻¹
Cs	0.01 µg L ⁻¹	Mn	0.05 µg L ⁻¹	Se	0.5 µg L ⁻¹	Zr	0.02 µg L ⁻¹
Cu	0.1 µg L ⁻¹	Mo	0.1 µg L ⁻¹	Si	40 µg L ⁻¹		
Dy	0.01 µg L ⁻¹	Na	0.05 mg L ⁻¹	Sm	0.02 µg L ⁻¹		

A análise dos aniões maiores (Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻) foi efectuada por cromatografia iónica utilizando-se para o efeito um cromatógrafo iónico DIONEX 2000i com um “loop” de 50 µl e um integrador SPECTRAPHYSICS.

3.3.3.1. Especiação do Arsénio e do Ferro em amostras de água

Como já foi referido anteriormente, dependendo do ambiente envolvente, o arsénio (As) poderá existir nas águas naturais em diferentes estados de oxidação: o As^{III} e o As^V. Devido à sua capacidade para formar complexos com determinadas enzimas o As^{III} é mais tóxico para animais e plantas do que o As^V. Assim, a especiação do As é importante para perceber o comportamento biológico e geoquímico deste elemento e quais os seus impactos numa dada zona (Ferreira & Barros, 2002).

Neste estudo foi utilizado o método de voltametria catódica com um eléctrodo de mercúrio (HMDE). Para todas as medições foi utilizado o aparelho AUTOLAB, modelo PG-STAT 10 (Eco Chemie), juntamente com o modelo 663VA (Metrohm) multi-mode com um eléctrodo de mercúrio (~0.52 mm²), uma vareta de carbono vítrea como eléctrodo auxiliar, um agitador central (2000 rpm) e um tubo purificador (Ar) que agita a solução durante o processo de deposição (Ferreira & Barros, 2002).

O software utilizado para controlar o sistema e a aquisição e processamento de toda a informação foi o GPES da empresa Eco Chemie, instalado num PC Tsunami (Ferreira & Barros, 2002). As determinações foram realizadas no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

Para a aplicação deste método é necessário Cu^{II} pois envolve a pré-concentração de um composto intermetálico no eléctrodo do mercúrio (Ferreira & Barros, 2002).

Então, essencialmente é feita a determinação da primeira espécie de Arsénio (As^{III}), seguindo-se a redução de As^{V} para As^{III} e a determinação do As^{total} , feita pela diferença dos dois ($\text{As}^{\text{V}} = \text{As}^{\text{total}} - \text{As}^{\text{III}}$) (Ferreira & Barros, 2002).

Para a análise das amostras, neste caso, utilizou-se uma solução com um volume de 35.0 ml (amostra + ~1% HCl, adicionado no campo e descrito no capítulo 3.1.4) (Ferreira & Barros, 2002).

A análise inicia-se com uma solução de controlo, ou seja, 1mol/l HCl e 45ppm Cu^{II} para a determinação do As^{III} e 400ppm Cu^{II} para a determinação do As^{total} , tendo sido purificada durante 10 minutos com árgon (Ferreira e & Barros, 2002).

O As^{III} foi determinado por voltametria catódica. É aceite que o cloreto desempenha um importante papel no processo de deposição de um composto intermetálico, Cu_2As_2 , provavelmente pela estabilização do Cu^{I} formado (Ferreira e & Barros, 2002). Neste trabalho, em particular, as condições químicas optimizadas foram 1 mol/l HCl e 50 ppm Cu^{II} .

Para a determinação do As^{total} é necessário um passo preliminar, a redução de As^{V} para As^{III} , seguido pela determinação desta última espécie. Trata-se de um processo complexo que muitas vezes apresenta problemas, dependendo do agente redutor usado. De facto, em alguns casos a solução tem de ser aquecida para completar a conversão de As^{V} em As^{III} , o que pode levar a uma imprecisão nos resultados devido a perdas nos compostos voláteis (Ferreira e & Barros, 2002).

Neste caso em particular foi considerado como agente redutor mais conveniente o Tiosulfato de sódio (3,2 mmol/L), tendo o processo decorrido à temperatura ambiente, não levando a quaisquer perdas. Na presença deste redutor é usada uma concentração de 500 ppm Cu^{II} (Ferreira e & Barros, 2002).

Quanto à especiação do Ferro, no estudo de águas que sofrem influência da actividade mineira em particular da drenagem ácida de mina) é particularmente importante a medição precisa e cuidadosa das espécies de Fe de redução-oxidação (redox) existentes, uma vez que este é um dos principais componentes destas águas (To et al., 1999).

O Fe^{III} precipita rapidamente e forma um óxido de ferro hidratado, que adsorve metais traço (To et al., 1999). Ao determinar a concentração de Fe^{III} é possível prever o destino e mobilidade de metais em ambientes aquáticos com elevadas concentrações de Fe (To et al., 1999).

O método utilizado neste trabalho consiste na análise de especiação dos iões de Fe por espectrometria de absorção molecular na região do visível de um complexo violeta formado entre Fe^{II} e o reagente ferrozine (FZ). A absorvância deste complexo corado verifica-se ao comprimento de onda 562 nm, sendo este o comprimento de onda analítico utilizado (To et al., 1999). O ligando FZ é selectivo para Fe^{II} , não originando um complexo corado com Fe^{III} , o que permite a especiação destas espécies (To et al., 1999).

A análise de Fe^{II} é efectuada num meio tampão de pH 5 a 7,5, na presença de FZ, com uma concentração que deverá ser cerca de 5 vezes superior à concentração de Fe^{II} . As condições finais do meio são tampão acetato de amónio pH=7 e 0,005% FZ.

A análise de Fe^{total} realiza-se no mesmo meio mas com a redução prévia do Fe^{III} a Fe^{II} com 0,1% de hidroxilamina. A concentração do Fe^{III} é calculada como a diferença entre o Fe^{total} e Fe^{II} ($\text{Fe}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{total}} - \text{Fe}^{\text{II}}$) (To et al., 1999).

3.4. Tratamento e análise de dados

Para o tratamento dos dados provenientes do laboratório foram utilizados três métodos de cálculo: métodos univariados, bivariados e multivariados.

3.4.1. Estatística Univariada

A estatística Univariada desenvolveu um conjunto de medidas de síntese e representações gráficas para resumir um conjunto de dados quantitativos e, como regra, pretende-se que estas medidas de síntese sejam robustas face aos valores anómalos que possam estar presentes nos dados.

As medidas de síntese obtidas neste trabalho foram a média, mediana, mínimo e máximo. As medidas de dispersão apresentadas são a variância e o desvio padrão. As medidas de assimetria presentes são o coeficiente de assimetria, e o coeficiente S' (calculado após logaritmização dos dados). Em termos de representações gráficas, recorreu-se ao Software Andad disponibilizado pelo Instituto Superior Técnico (IST) para construir histogramas e diagramas de extremos e quartis (Box-plot).

3.4.2. Estatística Bivariada

Com a análise bivariada de dados, pretende-se apurar a correlação que existe entre dois dos elementos a analisar (variáveis), e para isso foi também utilizado o Andad disponibilizado pelo IST.

A correlação de um par de dados pode variar entre -1.0 e +1.0, sendo estes valores o espelho de uma correlação perfeita, quer seja ela positiva ou negativa. Os valores de correlação acima de -0.5 e abaixo de +0.5 representam dados não correlacionados. Recorreu-se ao cálculo dos coeficientes de Pearson e Spearman para apresentar a correlação entre as diferentes variáveis do presente estudo (Davies, 1986).

O coeficiente de Pearson é calculado sobre os dados com uso da covariância e do coeficiente de correlação dos dados, sendo que ambos medem a intensidade da relação linear existente entre as duas variáveis aparentemente aleatórias. Já o coeficiente de Spearman é um método não paramétrico, que se baseia não nos valores, mas sim no número de ordem e na posição que cada valor ocupa no conjunto final. Assim sendo, este coeficiente apresenta maior robustez uma vez que não depende tanto de valores anómalos (Davies, 1986).

3.4.3. Estatística Multivariada

Em diferentes domínios do conhecimento surgem frequentemente quadros multidimensionais onde estão presentes valores numéricos resultado de um conjunto de medidas e este é o tipo de quadro input característico de um método factorial de Análise de Dados designado por Análise em Componentes Principais (ACP).

Como output da ACP obtém-se as relações entre os teores nos diferentes elementos (variáveis), bem como o sistema de similitudes e oposições entre as amostras.

O objectivo dos métodos descritivos consiste na pesquisa do sistema de relações entre linhas e colunas do quadro de partida. Este sistema não é aparente nos dados, e a ideia básica é projectar indivíduos e propriedades em gráficos planos (a duas dimensões) definidos por um pequeno número de eixos, minimizando a perda de informação. Para reduzir a dimensionalidade do espaço, a ideia de base dos métodos factoriais é pesquisar o conjunto de rectas (vectores) do espaço da nossa amostra que melhor se ajusta á nuvem de pontos inicial, de acordo com um certo critério de distância.

A primeira recta, que melhor representa a nuvem inicial de pontos, chama-se 1º Eixo de inércia e passa pelo centro de gravidade da nuvem e dá a sua direcção de máximo alongamento. Prosseguindo com o

mesmo algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º Eixo, pesquisa-se a direcção de maior alongamento e tem-se o 2º Eixo factorial que dá a direcção de alongamento de 2ª ordem.

Continuando com o processo, poderão obter-se tantos eixos factoriais quantas as variáveis presentes, e estes são classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial. A importância de cada factor, ou valor próprio, é o quociente entre a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade das projecções nesse factor e a soma dos quadrados das distâncias ao mesmo centro de gravidade.

Os eixos factoriais resultantes da ACP constituem uma base hierarquizada do espaço, onde cada eixo é responsável por uma determinada percentagem da inércia da nuvem.

Para encontrar o número de eixos a reter, foram aplicados neste trabalho dois critérios: um deles prende-se com a curva que relaciona o número de ordem de cada eixo com o valor próprio que lhe está associado; quando esta evidencia uma estabilização dos valores próprios, reteve-se apenas os eixos com número de ordem superior aquele que inicia a estabilização. Outro critério foi escolher o número de eixos necessário para explicar pelo menos 70% da inércia da amostra.

Os pontos representativos das variáveis são projectados numa esfera de raio unitário e a análise das proximidades ou oposições entre as variáveis é feita em termos de correlações, permitindo a visualização da explicação de cada uma ou de várias em conjunto de dados com comportamento semelhante.

É ainda fundamental salientar a importância dos meios informáticos, sem os quais seria inviável o trabalho de cálculo que foi efectuado. Para este tema, utilizou-se o programa Andad, do Instituto Superior Técnico.

3.4.4. Geoestatística

A geoestatística tem como objectivos principais a descrição do comportamento espacial dos dados e a estimação de um valor médio das variáveis regionais num ponto do espaço.

A estimação geoestatística desenvolve-se em duas fases: o cálculo do variograma experimental e respectiva modelação e a estimação por krigagem ordinária (no presente caso).

O variograma é o instrumento que permite caracterizar a estrutura de dependência existente nas observações do processo e é muito importante uma vez que vai influenciar a fase da krigagem, sendo que esta é um conjunto de métodos de predição de futuras observações do processo.

O variograma é trabalhado em duas etapas: a primeira, que consiste em calcular pontualmente o variograma a partir da amostra segundo várias direcções do espaço, e a segunda consiste em encontrar um modelo de variograma que se aproxime o mais possível das estimativas pontuais obtidas na primeira fase.

Para que se possa efectuar o estudo dos processos geoestatísticos, é necessário assumir que existem algumas condições de estabilidade na sua distribuição, e estas são hipóteses que se colocam sobre os processos aleatórios para garantir que estes gozam de certas propriedades fundamentais que garantam uma regularidade nas variáveis, essencial para que se possam usar em métodos de inferência estatística.

As principais propriedades de um variograma são a amplitude, o patamar, e o efeito de pepita.

A amplitude é a distância a partir da qual a correlação que existe entre as amostras pode ser desprezada. Assim, a amplitude pode ser definida como a distância a partir da qual a função variograma tende para o patamar (variância dos dados).

É possível que o variograma tenha uma descontinuidade na origem e esta pode ser originada pelo erro presente em cada medição, ou uma variação em microescala do processo que o variograma não está a conseguir modelar. Surge assim o efeito de pepita.

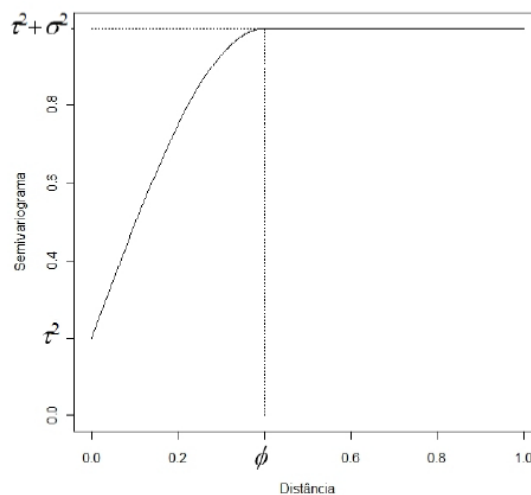


Figura 3.14: Parâmetros típicos dos processos estacionários de segunda ordem.

Na figura 3.14 estão salientados os parâmetros típicos dos processos estacionários de segunda ordem com a amplitude ϕ , o efeito de pepita τ^2 e o patamar $\tau^2 + \sigma^2$.

No presente trabalho, e no que respeita á segunda fase de construção do variograma, foi utilizado o modelo esférico para todas as variáveis. Tem se o exemplo do modelo na figura 3.15.

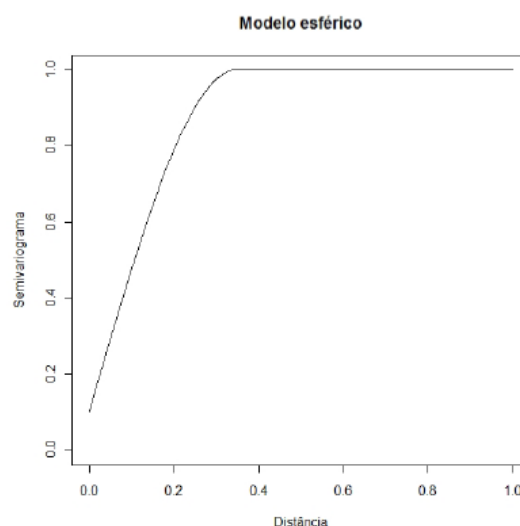


Figura 3.15: Representação do modelo esférico.

Depois dos variogramas construídos e modelados (Anexo VI), aplica-se a estimação por krigagem, sendo que esta consiste na procura do melhor estimador do valor real tomado por uma variável regionalizada num determinado espaço.

A krigagem depende apenas da geometria do volume a estimar, da geometria da configuração das amostras, da relação entre o volume a estimar e as amostras da estrutura espacial da variável expressa pelo variograma. Esta leva ainda à minimização da variância e atenuação da variância da variável.

No presente caso foi utilizada uma malha de estimação quadrada de 10x10 metros.

Após aplicar a krigagem aos variogramas feitos, as variáveis foram representadas no espaço através da cartografia de valores.

Há ainda a salientar que, apesar de vários esforços no sentido de construir e modelar os variogramas para todas as variáveis, tal não foi possível em alguns casos, como por exemplo, as variáveis Sr, Hg, Cd e outras, uma vez que a sua variabilidade é extremamente reduzida.

Nestes casos, a estimação de valores na área de estudo foi efectuada com base num outro método – *Radial Basis Function*. Trata-se de uma função baseada em interpoladores exactos, bastante semelhantes aos variogramas. A função determina o melhor conjunto de pesos a serem aplicados aos pontos aquando da interpolação da malha a estimar.

4. Caracterização dos solos da área sob a influência das escombreyras do Rio e da Barroca Grande

Neste capítulo apresenta-se a análise do conjunto de dados relativos às amostras de solos de modo a fornecer um conjunto de medidas que permitam sintetizar a informação colhida.

4.1. Análise univariada

Numa primeira abordagem, realizou-se uma análise univariada dos dados. A matriz de dados relativa às amostras de solo do horizonte superficial [HA] é composta por 62 indivíduos e 36 variáveis (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, V, W, Zn). Relativamente às amostras de solo colhido a 15 cm de profundidade [HB] verifica-se que a matriz é constituída por 59 indivíduos devido à impossibilidade de colheita de 3 amostras devido ao facto do solo ser esquelético. Em ambos os horizontes foram excluídos da análise estatística os elementos B e Te por apresentarem valores abaixo do limite de detecção. Para calcular o mínimo, máximo, média, mediana, quartis, coeficiente de variação, coeficiente de assimetria e S' utilizou-se o programa Andad, programa de tratamento estatístico de dados, desenvolvido no Instituto Superior Técnico (Quadro 4.1 e 4.2).

Quadro 4.1: Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo da superfície [HA].

	Unidade	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	C.V.	C.A.	S'
Ag	mg kg ⁻¹	62	0.17	0.10	0.05	1.70	1.44	4.72	0.47
Al	%	62	1.75	1.75	0.78	2.89	0.25	0.08	0.01
As	mg kg ⁻¹	62	108.08	77.10	16.90	708.70	0.96	3.56	0.39
Au	µg kg ⁻¹	62	8.29	3.40	0.25	142.30	2.51	5.53	0.98
Ba	mg kg ⁻¹	62	32.21	30.00	10.00	65.00	0.37	0.62	0.17
Bi	mg kg ⁻¹	62	1.74	1.00	0.30	23.40	1.78	5.97	0.74
Ca	%	62	0.06	0.05	0.01	0.43	1.10	2.78	0.25
Cd	mg kg ⁻¹	62	0.32	0.20	0.05	1.70	1.15	2.34	0.39
Co	mg kg ⁻¹	62	6.85	6.30	1.70	18.20	0.54	1.34	0.12
Cr	mg kg ⁻¹	62	29.95	30.00	10.00	66.00	0.29	1.13	-0.01
Cu	mg kg ⁻¹	62	42.54	33.80	10.40	232.50	0.76	3.70	0.34
Fe	%	62	3.13	3.18	1.96	4.60	0.18	0.06	-0.08
Ga	mg kg ⁻¹	62	5.19	5.00	3.00	7.00	0.18	-0.14	0.19
Hg	mg kg ⁻¹	62	0.06	0.05	0.01	0.16	0.49	1.92	0.23
K	%	62	0.15	0.14	0.05	0.41	0.53	1.26	0.06
La	mg kg ⁻¹	62	16.11	16.00	8.00	24.00	0.27	0.23	0.02
Mg	%	62	0.31	0.27	0.05	0.66	0.52	0.42	0.13
Mn	mg kg ⁻¹	62	172.74	140.00	31.00	580.00	0.72	1.82	0.32
Mo	mg kg ⁻¹	62	0.50	0.50	0.20	0.90	0.29	0.48	0.00
Na	%	62	0.00	0.00	0.00	0.01	0.54	0.68	0.09
Ni	mg kg ⁻¹	62	18.67	17.50	6.20	33.90	0.40	0.33	0.10
P	%	62	0.05	0.04	0.03	0.14	0.52	2.42	0.54
Pb	mg kg ⁻¹	62	29.09	26.10	9.20	96.20	0.61	1.65	0.14
S	%	62	0.04	0.03	0.03	0.11	0.59	1.95	N/A
Sb	mg kg ⁻¹	62	0.48	0.40	0.20	3.50	0.92	5.55	0.39
Sc	mg kg ⁻¹	62	1.75	1.80	0.90	3.20	0.32	0.70	-0.06
Se	mg kg ⁻¹	62	0.74	0.70	0.25	1.70	0.50	0.62	0.12
Sr	mg kg ⁻¹	62	6.66	6.00	1.00	22.00	0.61	1.58	0.17
Th	mg kg ⁻¹	62	5.10	5.60	1.40	10.00	0.34	-0.05	-0.29
Ti	%	62	0.02	0.02	0.00	0.07	0.73	1.37	0.04
Tl	mg kg ⁻¹	62	0.35	0.30	0.05	1.30	0.67	2.08	0.25
V	mg kg ⁻¹	62	30.23	30.00	10.00	52.00	0.26	0.36	0.03
W	mg kg ⁻¹	62	8.95	5.10	0.20	100.00	1.72	4.34	0.57
Zn	mg kg ⁻¹	62	82.13	75.00	34.00	199.00	0.44	1.15	0.14

C.V. - Coeficiente de variação; C.A. - Coeficiente de Assimetria; S' - Coeficiente de Assimetria após logaritmização dos dados.

Quadro 4.2: Estatística descritiva do conjunto global de dados relativos às amostras de solo a 15 cm de profundidade [HB].

	Unidade	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	C.V.	C.A.	S'
Ag	mg kg ⁻¹	59	0.17	0.10	0.10	0.50	0.60	1.83	0.66
Al	%	59	2.25	2.31	1.08	3.40	0.22	-0.23	-0.11
As	mg kg ⁻¹	59	97.77	68.30	10.70	350.40	0.78	1.49	0.37
Au	µg kg ⁻¹	59	8.24	4.90	0.70	112.20	1.78	6.35	0.96
Ba	mg kg ⁻¹	59	28.81	27.00	9.00	56.00	0.36	0.70	0.15
Bi	mg kg ⁻¹	59	1.58	0.80	0.30	15.40	1.54	4.10	1.12
Ca	%	59	0.03	0.01	0.01	0.28	1.65	3.34	2.02
Cd	mg kg ⁻¹	59	0.23	0.10	0.10	1.50	1.12	3.27	1.32
Co	mg kg ⁻¹	59	9.02	7.20	1.20	62.80	0.96	4.57	0.59
Cr	mg kg ⁻¹	59	34.90	34.00	20.00	71.00	0.25	1.53	0.10
Cu	mg kg ⁻¹	59	41.72	35.50	16.70	146.00	0.55	2.49	0.33
Fe	%	59	3.58	3.54	2.35	6.39	0.18	1.57	0.05
Ga	mg kg ⁻¹	59	6.00	6.00	4.00	8.00	0.15	0.00	N/A
Hg	mg kg ⁻¹	59	0.05	0.04	0.01	0.13	0.48	0.87	0.36
K	%	59	0.15	0.13	0.05	0.38	0.50	1.05	0.18
La	mg kg ⁻¹	59	21.07	20.00	12.00	35.00	0.24	0.68	0.15
Mg	%	59	0.34	0.32	0.03	0.85	0.55	0.59	0.05
Mn	mg kg ⁻¹	59	170.02	114.00	22.00	840.00	0.99	2.57	0.50
Mo	mg kg ⁻¹	59	0.59	0.60	0.30	2.20	0.48	3.38	-0.02
Na	%	59	0.00	0.00	0.00	0.01	0.42	0.77	0.14
Ni	mg kg ⁻¹	59	22.78	23.30	5.20	36.40	0.35	-0.27	-0.04
P	%	59	0.05	0.04	0.03	0.13	0.46	1.92	0.22
Pb	mg kg ⁻¹	59	26.68	21.70	8.60	78.40	0.57	1.57	0.29
S	%	59	0.03	0.03	0.03	0.12	0.43	5.08	N/A
Sb	mg kg ⁻¹	59	0.41	0.40	0.10	1.00	0.52	1.17	0.02
Sc	mg kg ⁻¹	59	2.40	2.30	1.10	6.40	0.37	1.81	0.10
Se	mg kg ⁻¹	59	0.61	0.50	0.30	1.80	0.63	1.06	0.19
Sr	mg kg ⁻¹	59	4.32	3.00	1.00	22.00	0.81	3.06	1.32
Th	mg kg ⁻¹	59	6.73	6.90	1.80	10.60	0.31	-0.47	-0.06
Ti	%	59	0.02	0.02	0.00	0.06	0.69	0.96	0.02
Tl	mg kg ⁻¹	59	0.40	0.30	0.10	1.10	0.65	1.44	0.32
V	mg kg ⁻¹	59	34.34	34.00	20.00	52.00	0.23	0.44	0.03
W	mg kg ⁻¹	59	4.64	2.40	0.20	29.40	1.25	2.24	0.42
Zn	mg kg ⁻¹	59	85.75	79.00	19.00	192.00	0.43	0.79	0.13

C.V. - Coeficiente de variação; C.A. - Coeficiente de Assimetria; S' - Coeficiente de Assimetria após logaritmização dos dados.

O cálculo estatístico realizado nos dois conjuntos de dados permitiu comparar os valores de duas profundidades ([HA] e [HB]) e verificar da existência de algumas diferenças que possam existir.

A análise comparativa entre os resultados do Quadros 4.1 e 4.2 permite constatar que, relativamente aos valores da média, as variáveis Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, S, Sb, Sr e W apresentam comparativamente valores mais elevados na profundidade [HA], enquanto as variáveis Al, Co, Cr, Fe, Ga, K, La, Mg, Mo, Ni, Sc, Th, Tl, V e Zn registam valores mais elevados na profundidade [HB]. Quando se compara os valores da mediana (parâmetro mais robusto) a tendência é a mesma, destacando-se no entanto para a profundidade [HA] as variáveis As, Ba, Bi, Ca, Cd, Hg, Mn, Pb, S, Sb, Sr e W e para a profundidade [HB] as variáveis Al, Co, Cr, Fe, Ga, K, La, Mg, Mo, Ni, Sc, Th, V e Zn. Relativamente aos valores máximos, verifica-se a tendência da profundidade [HA] registar os valores mais elevados para as variáveis Ag, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl, W e Zn.

De acordo com os resultados podemos concluir que a profundidade [HA] destaca as variáveis de cariz antrópico (associadas à actividade mineira englobando alguns elementos característicos da paragénese da mina da Panasqueira) enquanto a profundidade [HB] destaca as variáveis de cariz geogénico.

O coeficiente de variação tem sido adoptado por alguns autores como uma medida comparativa/distintiva entre populações compostas por amostras típicas. As populações que incluem amostras perturbadas apresentam maior variabilidade de teores de metais. Assim, verifica-se que a escala de variabilidade (observando os valores de coeficiente de variação - Quadros 4.1 e 4.2) para a profundidade [HA], considerando uma indicação da presença de valores extremos (outliers) é: Au > Bi > W > Ag > Cd > Ca > As > Sb > Cu > Ti > Mn > Tl > Pb > Sr > S > Na > Co > K > Mg > P > Se > Hg > Zn > Ni > Ba > Th > Sc > Mo > Cr > La > V > Al > Fe > Ga. Para a profundidade [HB] a escala de variabilidade é: Au > Ca > Bi > W > Cd > Mn > Co > Sr > As > Ti > Tl > Se > Ag > Pb > Cu > Mg > Sb > K > Mo > Hg > P > Zn > S > Na > Sc > Ba > Ni > Th > Cr > La > V > Al > Fe > Ga.

Quanto à assimetria verifica-se que na profundidade [HA] as variáveis Ag, As, Au, Bi, Ca, Cd, Cu, Pb, S, Sb, Tl e W são as que apresentam valores superiores a 1.5, definindo claramente distribuições assimétricas positivas e consequente o forte impacto dos valores extremos (fortes teores) na distribuição.

Relativamente à profundidade [HB] podemos destacar as variáveis Ag, Au, Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, P, Pb, S, Sc, Sr e W como as que apresentam distribuições assimétricas positivas. De referir que quando se calcula a assimetria com os dados logaritmizados a maioria das variáveis apresenta uma distribuição simétrica o que indica claramente que a maioria das variáveis em estudo apresenta uma distribuição do tipo lognormal.

4.2. Estimação dos Valores de Fundo Geoquímico (VFG)

O termo valor de fundo geoquímico, também referido como background ou níveis de base, é entendido como a variação natural na concentração de um dado elemento químico no ambiente superficial. Nos solos, os valores de concentração de base poderão variar, num mesmo local, devido a factores tão díspares como a profundidade de colheita de solos, a fracção escolhida para análise, o método de dissolução da amostra ou o método analítico escolhido (Ferreira, 2004).

Um valor de fundo geoquímico deverá representar o nível natural de um dado elemento num meio geológico sem qualquer tipo de influência humana, o que na prática se revela bastante difícil de acontecer (Ferreira, 2004). Assim, valores muito elevados de background não implicam necessariamente a classificação de um dado local como contaminado, mas sim, como um factor a ter em conta na avaliação e gestão de riscos.

Os elementos Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn têm sido referidos como “*Priority Pollutant Metals*” (Glanzman & Closs, 1993) e são frequentemente alvo de análise mais minuciosa. Nesse sentido este trabalho definiu também como objectivo a determinação dos valores de fundo geoquímico local e a sua comparação com os valores definidos na literatura.

Assim, foram comparados os valores da mediana obtidos para as duas populações (profundidade [HA] e profundidade [HB]), com os valores de Ontário para 2011 (*Soil, Groundwater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1*), com os valores propostos por Ferreira (2004) e com os valores definidos para a zona da Panasqueira no relatório do Projecto Europeu e-EcoRisk (2007).

No Quadro 4.3 apresentam-se os respectivos valores de fundo geoquímico local estabelecidos para os elementos Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn. Para efeitos de comparação apresenta-se também os valores de fundo geoquímico propostos por vários autores para a zona de estudo assim como os valores de referência estabelecidos na literatura para os solos.

Quadro 4.3: Comparação dos valores de mediana nas profundidades [HA] e [HB] com os valores de fundo geoquímico local propostos em diferentes estudos realizados na zona em estudo e com valores estabelecidos da literatura como valores de referência.

ID	Mdn[HA]	Mdn[HB]	EcoRisk	VMSM	VNS	CMS	CMSP	CMCP	CMPZ	VGSP	Ontário
Ag [mg kg ⁻¹]	0.1	0.1	1.0	-	-	-	0.2	-	-	-	0.5
As [mg kg ⁻¹]	77.1	68.3	14.0	5	0.1-40	40	11	17	3	22	11
Ba [mg kg ⁻¹]	30.0	27.0	338.0	500	90-300	-	53	46	27	163	210
Cd [mg kg ⁻¹]	0.2	0.1	2.0	0.3	0.01-2	0.7	0.1	-	-	0.6	1
Co [mg kg ⁻¹]	6.3	7.2	10.0	10	0.5-65	30	8	6	2	19	19
Cr [mg kg ⁻¹]	30	34	148.0	80	5-1500	150	21	16	6	43	67
Cu [mg kg ⁻¹]	33.8	35.5	37.0	25	2-250	100	16	13	6	35	62
Hg [mg kg ⁻¹]	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.16
Mo [mg kg ⁻¹]	0.5	0.6	-	1.2	0.1-40	4	0.5	-	-	2.7	2
Ni [mg kg ⁻¹]	17.5	23.3	20.0	20	2-750	80	16	10	3	43	37
Pb [mg kg ⁻¹]	26.1	21.7	22.0	17	2-300	100	21	24	16	34	45
Sb [mg kg ⁻¹]	0.4	0.4	10.0	-	-	-	1.5	-	-	-	1
Se [mg kg ⁻¹]	0.7	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2
Tl [mg kg ⁻¹]	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	1
V [mg kg ⁻¹]	30.0	34.0	122.0	90	3-500	200	27	26	11	51	86
W [mg kg ⁻¹]	5.0	2.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn [mg kg ⁻¹]	75.0	79.0	258	70	1-900	300	54.5	61	14	85	290

MdnA e MdnB – valores da mediana calculada para a profundidade [HA] e [HB], respectivamente – ver Quadro 5.1 e 5.2; VMSM – Valor médio nos solos (de acordo com Deschamps et al., 2002; Reimann and de Caritat, 1998); VNS – Variação normal observada nos solos (de acordo com os valores propostos por Radojevic' e Bashkin, 1999; Mench, 1993; Fiedler and Rosler, 1993); CMS – Concentrações máximas registadas nos solos não influenciados por actividades antrópicas (de acordo com os valores propostos por Henin 1983; Godin 1983); CMSP – Concentrações medianas registadas em solos portugueses (Ferreira, 2004); CMCP – Concentrações médias para cambissolos portugueses (Ferreira, 2004); CMPZ – Concentrações médias registadas em podzóis portugueses (Ferreira, 2004); VGSP – Valores guia para solos portugueses (Ferreira, 2004); Mdn – valor da mediana estimado para o respectivo horizonte.

De acordo com os resultados, verifica-se que os valores obtidos para as variáveis As, Cd, Cu, Pb, V, Zn são significativamente superiores aos valores médios nacionais enquanto os valores obtidos para a variável As excede o valor médio nos solos (VNS) e os valores medianos para solos portugueses propostos na literatura. Nas profundidades [HA] e [HB] as concentrações medianas registadas nos diferentes elementos em estudo, com excepção do elemento As, estão abaixo dos valores propostos por outros autores para valores de fundo geoquímico local. Tendo em consideração que a área de amostragem está localizada na envolvente de São Francisco de Assis e que a população residente cultiva e cria gado para alimentação, estabelece-se a comparação com os valores proposto por Ontário. De acordo com os valores propostos para o As os solos da zona em estudo excedem em 7x os valores estabelecidos como valores de referência para a utilização dos solos para a actividade agrícola. Refira-se, no entanto, que os valores registados são superiores aos obtidos por Ferreira (2004) para os cambissolos nacionais.

4.3. Análise Bivariada

A Estatística Descritiva Bivariada tem como objectivo descrever a variação conjunta de pares de variáveis e aqui esta variação conjunta será apresentada através da matriz de correlação. Nos Quadros 4.4 e 4.5 apresentam-se os valores de correlação. Para uma visualização mais fácil das correlações entre pares de elementos, foram coloridos de forma a diferenciar os valores de 0.5 a 0.59, de 0.60 a 0.69, 0.70 a 0.79 e os valores superiores a 0.80. Da análise dos coeficientes de correlação entre pares de variáveis, para a profundidade [HA], verifica-se que os elementos com maior correlação são por ordem crescente os seguintes: Cu/Bi (0.80), As/W (0.80), Bi/W (0.80), As/Ag (0.83), Sc/V (0.83), Sr/Ca (0.83), V/Sc (0.84), Bi/Ag (0.85), W/Bi (0.85), Bi/As (0.87), As/Bi (0.88), Ti/K (0.91), K/Ti (0.93). Estes resultados denotam uma forte associação entre os elementos representativos da paragénese da mina da Panasqueira. Já da análise dos valores relativos à profundidade [HB] observa-se uma maior correlação entre as variáveis Mn/Co (0.85), Ti/K (0.88), K/Ti (0.92) denotando uma clara influência da geologia da região.

Quadro 4.4: Matriz de correlação para os solos representativos da profundidade [HA]. Abaixo da diagonal unitária estão os valores de correlação de Pearson (valores a azul), e acima estão os de Spearman (Valores a verde). A escala de cores assinala a distribuição dos valores pelas seguintes classes: 0.5-0.59; 0.6-0.69; 0.7-0.79; >0.8.

	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	K	W	Hg	Sc	Tl	Ga
Cu	1		0.54	0.72					0.79			0.68		0.8		0.55									0.7				0.5
Pb		1									0.6		0.58																
Zn	0.6		1	0.52	0.67	0.67	0.57					0.64				0.65				0.66	0.58			0.52					
Ag	0.71			1					0.67			0.65											0.59						
Ni		0.63			1	0.71										0.58	0.51	0.69											
Co		0.6		0.51	0.71	1	0.61	0.5								0.65		0.52											
Mn		0.54				0.74	1				0.57	0.54				0.54	0.55												
Fe								1							0.52		0.62												0.75
As				0.83					1			0.53		0.88													0.52		0.63
Th							-0.51			1																			
Sr							0.63		-0.6		1	0.59				0.83						0.54							
Cd			0.69	0.68		0.63	0.57		0.54		0.51	1			0.76	0.52									0.56				
Sb													1																
Bi				0.85					0.87					1															
V								0.54							1										0.8				0.65
Ca			0.62							-0.57	0.72	0.59				1										0.76			0.84
P			0.62			0.51	0.54				0.56	0.51				0.78	1												
La					0.61											1													
Cr				0.51				0.57							0.67		1												0.56
Mg			0.54	0.68												0.69		1									0.63		0.74
Ba					0.51						0.54					0.52	0.51				1			0.58					
Ti															0.76							1							
Al					0.57																		1						0.56
K																								1					0.66
W																									1				
Hg				0.75					0.78					0.85													1		
Sc										-0.55					0.83												1		
Tl									0.51																			1	
Ga								0.77									0.56	0.68									0.54		1

Quadro 4.5: Matriz de correlação para os solos representativos da profundidade [HB]. Abaixo da diagonal unitária estão os valores de correlação de Pearson (valores a azul), e acima estão os de Spearman (Valores a verde). A escala de cores assinala a distribuição dos valores pelas seguintes classes: 0.5-0.59; 0.6-0.69; 0.7-0.79; > 0.8.

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Sc	Tl	Ga
Mo	1																													
Cu		1		0.5	0.52					0.73								0.51	0.55								0.69			
Pb			1									0.58		0.62																
Zn				1		0.75	0.58	0.63				0.54	0.54					0.62	0.53			0.69	0.54							
Ag					1			0.51					0.58					0.55												
Ni				0.69		1	0.73	0.53	0.54									0.53	0.51			0.65	0.62	0.56						
Co							1	0.69										0.56				0.5								
Mn				0.56			0.85	1										0.52	0.59		0.59									
Fe							0.53	0.67	0.5	1								0.59												
As							0.51	0.53			1																			
Th												1																		
Sr				0.51						-0.58	1		0.56					0.64	0.57		0.51									
Cd				0.62	0.61						0.58	1						0.73	0.67											
Sb													1																	
Bi															1															
V																1														
Ca				0.53	0.54												1	0.58												
P				0.54													0.59	1												
La																			1											
Cr																				1										
Mg				0.56																	1									
Ba				0.55																		1								
Ti																							1							
Al																								1						
Na																									1					
K																										1				
W																											1			
Sc																												1		
Tl																													1	
Ga																														1

4.4. Análise Multivariada

Com o objectivo de caracterizar a área em estudo, utilizou-se a técnica estatística multivariada, a Análise em Componentes Principais (ACP), com recurso ao Programa ANDAD. O conjunto de dados de partida, com intuito de separar a componente geogénica da componente antrópica é constituído por uma matriz de 57 amostras por 27 variáveis activas para a profundidade [HA] e de 59 amostras por 24 variáveis activas para a profundidade [HB].

É de salientar que alguns elementos foram retirados em ambos os conjuntos de amostras por não apresentarem correlação com nenhum outro. Devido à falta de representatividade nos eixos dos elementos La e Ti na profundidade [HA] e dos elementos Bi, La, Mg, Ti na profundidade [HB] optou-se por colocar estes elementos em suplementar. Na profundidade [HA] foram excluídas ainda as variáveis B e Te por apresentarem todos os valores abaixo do limite de detecção e as variáveis Mo, Au, Na, S e Se por não apresentarem correlação com nenhuma das variáveis estudadas. Foram também excluídas algumas amostras (as amostras 1 e 13 foram excluídas da análise pois são outliers em Pb, as amostras 17 e 28 são "outliers" em Ti e a amostra 72 é um "outlier" em As. Na profundidade [HB] para além dos elementos referidos anteriormente foram excluídas ainda as variáveis B e Te por apresentarem todos os valores abaixo do limite de detecção e as variáveis Au, Hg, S e Se por não apresentarem correlação com nenhuma das variáveis estudadas e ainda as variáveis Mo e Na por não estarem representadas na profundidade [HA]. Na profundidade [HB] não foram excluídas amostras.

O resultado da ACP para a profundidade [HA] é mostrado nos Quadros 4.6a e 4.6b onde constam os valores próprios, a variância explicada em cada eixo e a variância acumulada em todos os eixos. A explicação das variáveis na profundidade [HA] é dada pelos primeiros cinco eixos, os quais explicam 73.54% da inércia total da amostra. Para a profundidade [HB], a explicação é também dada pelos 5 primeiros eixos, com 76.86% da inércia total explicada.

Quadro 4.6: Valores próprios, variância e variância acumulada para o conjunto de dados das profundidades [HA] e [HB].

	[HA]			[HB]		
	Valor Próprio	% Exp	% Acum	Valor Próprio	% Exp	% Acum
1	7.474	27.682	27.682	6.924	28.851	28.851
2	4.750	17.595	45.278	4.705	19.607	48.459
3	3.764	13.942	59.220	2.836	11.820	60.279
4	2.270	8.410	67.630	2.396	9.986	70.265
5	1.595	5.907	73.538	1.582	6.5994	76.860
6	1.138	4.216	77.755	1.109	4.6924	81.485
7	1.000	3.701	81.456	1.000	3.527	85.013

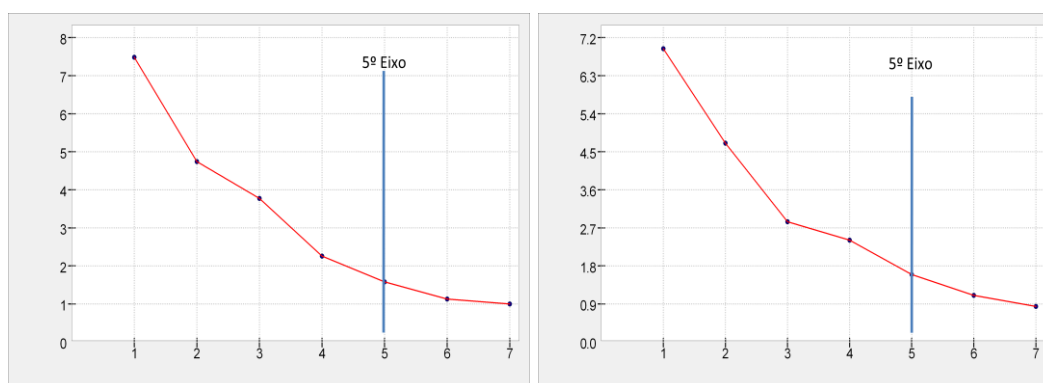


Figura 4.1: (a) Explicação dos primeiros 5 eixos da análise ACP relativo à profundidade [HA]; b) Explicação dos 5 primeiros eixos da análise ACP relativo à profundidade [HB].

No quadro 4.7 apresentam-se os resultados obtidos pela Análise em Componentes Principais para a profundidade [HA].

Quadro 4.7: Coordenadas das 27 variáveis activas nos 5 primeiros eixos para a profundidade [HA] (a azul destacam-se os valores > 0.5 e a vermelho os valores > -0.5).

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4	Eixo 5
Ag	0.5124	0.0887	0.6125	-0.3326	0.2045
Al	0.5468	-0.4430	-0.3807	-0.1015	-0.0496
As	0.4642	-0.0124	0.6886	-0.1433	-0.2033
Ba	0.6460	0.0855	-0.2159	0.3594	-0.0630
Bi	0.2403	0.0680	0.7571	-0.1901	-0.2319
Ca	0.5135	0.6350	-0.0480	0.2466	-0.1351
Cd	0.6014	0.4850	0.2886	-0.1863	0.2735
Co	0.7678	0.1862	-0.1374	-0.0391	0.3288
Cr	0.5410	-0.5529	-0.3029	-0.0822	-0.1692
Cu	0.5555	0.0610	0.6619	-0.2730	0.1355
Fe	0.4635	-0.5055	-0.1820	-0.4662	-0.0996
Ga	0.4746	-0.6259	-0.4155	-0.0612	-0.0328
Hg	0.3397	0.3009	-0.1335	0.5246	-0.3239
K	0.6028	-0.3627	0.2829	0.5243	0.0058
Mg	0.6274	-0.0145	-0.3817	-0.3795	0.2554
Mn	0.7143	0.5053	-0.1919	0.0181	0.0452
Ni	0.7099	-0.0534	-0.3272	-0.1965	0.3053
P	0.6728	0.2692	-0.2151	0.1474	-0.2176
Pb	0.1825	0.1433	-0.3206	-0.3867	-0.6035
Sb	0.0947	0.2077	0.0002	-0.4751	-0.6043
Sc	0.3817	-0.7074	0.2660	0.1944	-0.2022
Sr	0.4317	0.6787	-0.2545	0.1558	-0.1681
Th	-0.2028	-0.7350	0.1290	-0.3264	0.0487
Ti	0.4169	-0.4519	0.3828	0.5199	0.0503
V	0.4828	-0.7278	0.1154	0.2874	-0.1700
W	0.0613	0.2035	0.6786	0.0035	-0.1951
Zn	0.8948	0.1091	0.0345	-0.0894	0.0974

Da análise da tabela observa-se que as variáveis com valores de coordenadas superiores a 0.5 em valor absoluto estão distribuídas pelos 5 eixos da seguinte maneira:

- Eixo1: Zn, Co, Mn, Ni, P, Ba, Mg, K, Cd, Al;
- Eixo2: Th, V, Sc, Ga, Cr, Fe em oposição às variáveis Sr, Ca (valores positivos no eixo);
- Eixo3: Bi, As, W, Cu, Ag;
- Eixo 4: Hg, Ti;
- Eixo 5: Sb, Pb

O eixo 1 explica 10 das 27 variáveis activas e possui uma percentagem de variância de 27.7%. O eixo 2 explica 8 das variáveis activas com variância de 17.6%. O eixo 3 explica 5 das variáveis e tem 13.9% de variância. O eixo 4 explica 2 das 27 variáveis e tem 8.4% de variância enquanto o eixo 5 explica 2 variáveis e tem 5.9% de variância de explicação.

A figura 4.2 apresenta a projecção das variáveis nos primeiros 4 planos factoriais. A projecção é apresentada numa circunferência de raio unitário à qual se dá o nome de círculo de correlação e está centrada nos eixos do plano factorial. As variáveis projectadas na proximidade da circunferência são as

que estão melhor correlacionadas com o plano factorial e quanto mais próximas estiverem melhor correlacionadas estão entre si.

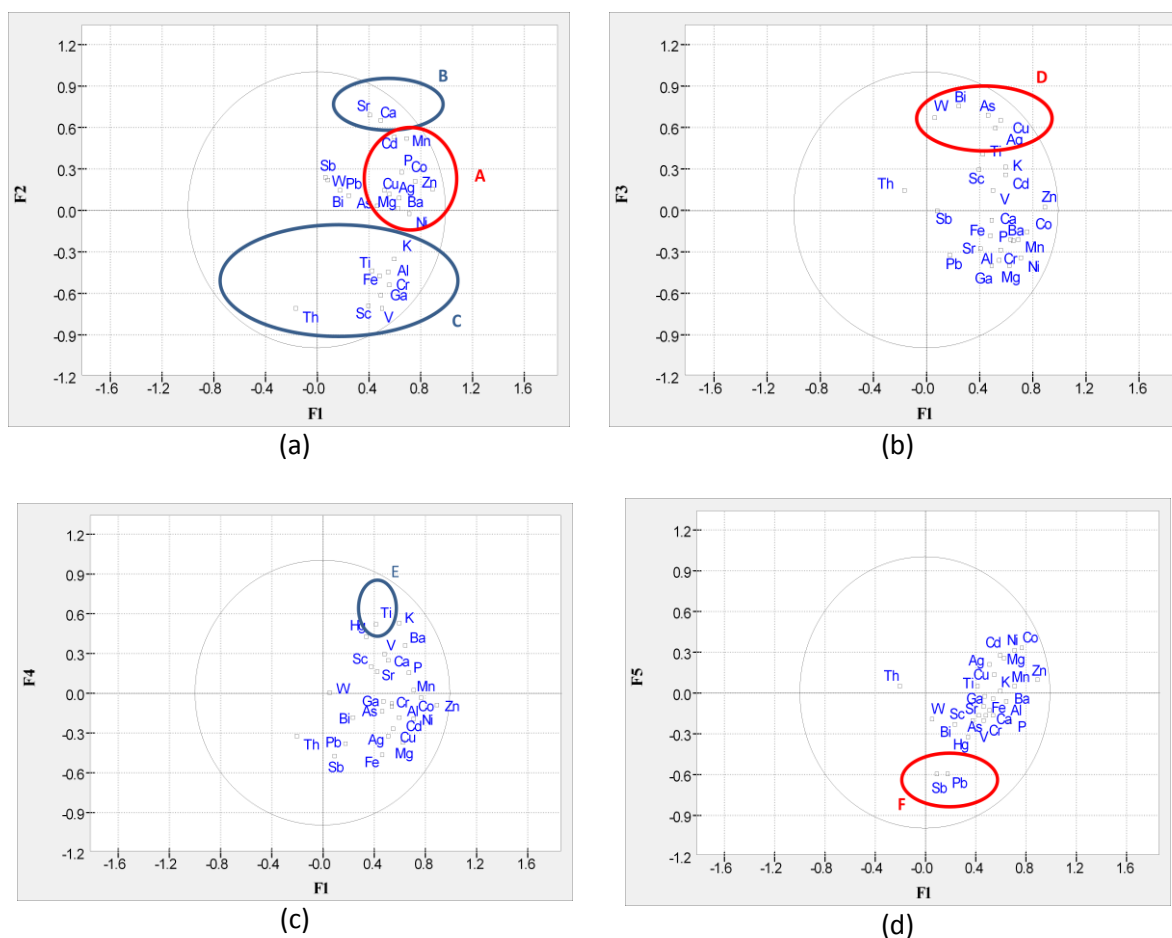


Figura 4.2: Projecção das coordenadas das 27 variáveis nos cinco primeiros planos factoriais. As circunferências representam os grupos de elementos que estão associados, sendo que as assinaladas a vermelho representam a paragéneze da Panasqueira e as assinaladas a azul representam a associação representativa da geologia da região.

No eixo 1 estão representados alguns elementos da geologia da região como o Al e K, (englobados na circunferência azul do grupo C, Figura 4.2a), e elementos da paragéneze da mina: Zn, Ni, Co, Mn, Cd, P, Mg, Ba (delimitados na imagem com uma circunferência vermelha e assinalados com a letra A).

A variável P que aparece associada no grupo A, é explicada pela ocorrência de apatites associadas à paragéneze, enquanto a variável Ba poderá, eventualmente, ter origem na sua associação com galenas, calcopirites, siderites e dolomites.

No eixo 2 temos apenas presentes os elementos associados às formações geológicas que afloram na região em estudo: Fe, Th, V, Cr, Sc, Ga (circunferência azul do grupo C - Figura 4.2a) em oposição às variáveis Sr e Ca (delimitados por uma circunferência azul do grupo B, Figura 4.2a). Relembre-se que na zona em estudo predominam rochas metassedimentares pertencentes ao Grupo das Beiras, por sua vez incluído no Complexo Xisto-Grauváquico, junto com algumas rochas intrusivas (Figura 2.6). Todas as rochas sedimentares estão afectadas por um metamorfismo de baixo grau e os metassedimentos constituem uma potente série de ambiente deposicional marinho (Bocamina, 1997). Este depósito encontra-se em terrenos constituídos por xistos areníticos, xistos argilosos, grauvaques e quartzitos finos (Santos, 2006).

No eixo 3 temos o grupo D (Figura 4.2b) com os elementos Cu, Ag, As, Bi, W, todos eles associados à paragénese da mina da Panasqueira (Cu - calcopirite; As - arsenopirite e outros sulfuretos de As, Cu, e Ag). A variável Bi (que aparece no grupo D da mineralização) está associada com alguma frequência a arsenopirites e calcopirites; normalmente está também associado a bismunite (Bi_2S_3), pavonite ($\text{Ag, Cu}(\text{Bi,Pb})_3\text{S}_5$ ou matildite (AgBiS_2). A variável W está claramente associada à volframite (FeWO_4).

No eixo 4 estão representadas as variáveis Ti e Hg (a variável Ti está associada à presença de rútilo e está relacionada com as características geológicas da região - Figura 4.2c).

No eixo 5, estão representadas as variáveis Sb (associada à stibinite (Sb_2S_3)) e o Pb que se encontra frequentemente como inclusão na galena (Figura 4.2d).

Realizou-se idêntico estudo para o conjunto de dados representativos da profundidade [HB] de forma a estabelecer a comparabilidade entre as associações de variáveis. No quadro 4.8 apresentam-se os resultados obtidos pela Análise em Componentes Principais para a profundidade [HB].

Quadro 4.8: Coordenadas das 24 variáveis activas nos 5 primeiros eixos para a profundidade [HB] (a azul destacam-se os valores > 0.5 e a vermelho os valores < -0.5).

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4	Eixo 5
Ag	0.6347	-0.4168	-0.1355	-0.2663	-0.0208
Al	0.4089	0.5212	0.1334	0.4206	0.0587
As	0.5640	-0.3602	-0.5637	-0.1806	0.1801
Ba	0.6476	0.2587	0.5196	-0.0018	-0.0189
Ca	0.6249	-0.3852	0.3557	-0.2441	-0.0941
Cd	0.6006	-0.4769	0.1777	-0.2673	-0.1779
Co	0.5996	-0.0591	-0.4771	0.4288	-0.2835
Cr	0.3001	0.6056	0.3651	0.0932	0.3236
Cu	0.6307	-0.3432	-0.3436	-0.4474	0.0160
Fe	0.6167	0.2404	-0.5129	0.3079	-0.0805
Ga	0.4500	0.7829	0.1299	0.1263	0.019
K	0.3768	0.5401	0.0802	-0.5441	0.1574
Mn	0.7001	-0.2784	-0.2014	0.3699	-0.2694
Ni	0.7189	0.3833	0.1069	0.1524	-0.0764
P	0.7466	-0.1897	0.1943	0.2198	-0.1396
Pb	0.2294	-0.2303	0.0840	0.3924	0.7620
Sb	0.2223	-0.416	-0.2212	0.2949	0.7245
Sc	0.3723	0.4798	-0.6209	0.1399	-0.0457
Sr	0.6093	-0.3622	0.5591	0.1088	-0.0593
Th	-0.2082	0.5207	-0.6233	-0.1346	0.0135
Ti	0.2637	0.6107	-0.0422	-0.5512	0.1454
V	0.3894	0.7881	0.0185	-0.2545	0.0174
W	0.3359	-0.3524	-0.2103	-0.5630	0.232
Zn	0.8601	-0.0145	0.1034	-0.0377	0.0638

Da análise da tabela, podemos observar que as variáveis com valores de coordenadas superiores a 0.5 em valor absoluto estão distribuídas pelos 5 eixos da seguinte maneira:

- Eixo 1: Zn, P, Ni, Mn, Ba, Ag, Cu, Ca, Fe, Sr, Cd, Co, As;
- Eixo 2: V, Ga, Ti, Cr, Al, K;
- Eixo 3: Th, Sc em oposição às variáveis Sr e Ba

- Eixo 4: W
- Eixo 5: Pb, Sb

O eixo 1 explica 13 das 24 variáveis activas e possui uma percentagem de variância de 28.8%. O eixo 2 explica 5 das variáveis activas com 19.6% de variância. Os eixos 3, 4 e 5 explicam, cada um, 2 variáveis activas e têm, correspondentemente 11.8%, 10.0% e 6.6% de variância. A figura 4.3 apresenta a projecção das variáveis nos primeiros 4 planos factoriais.

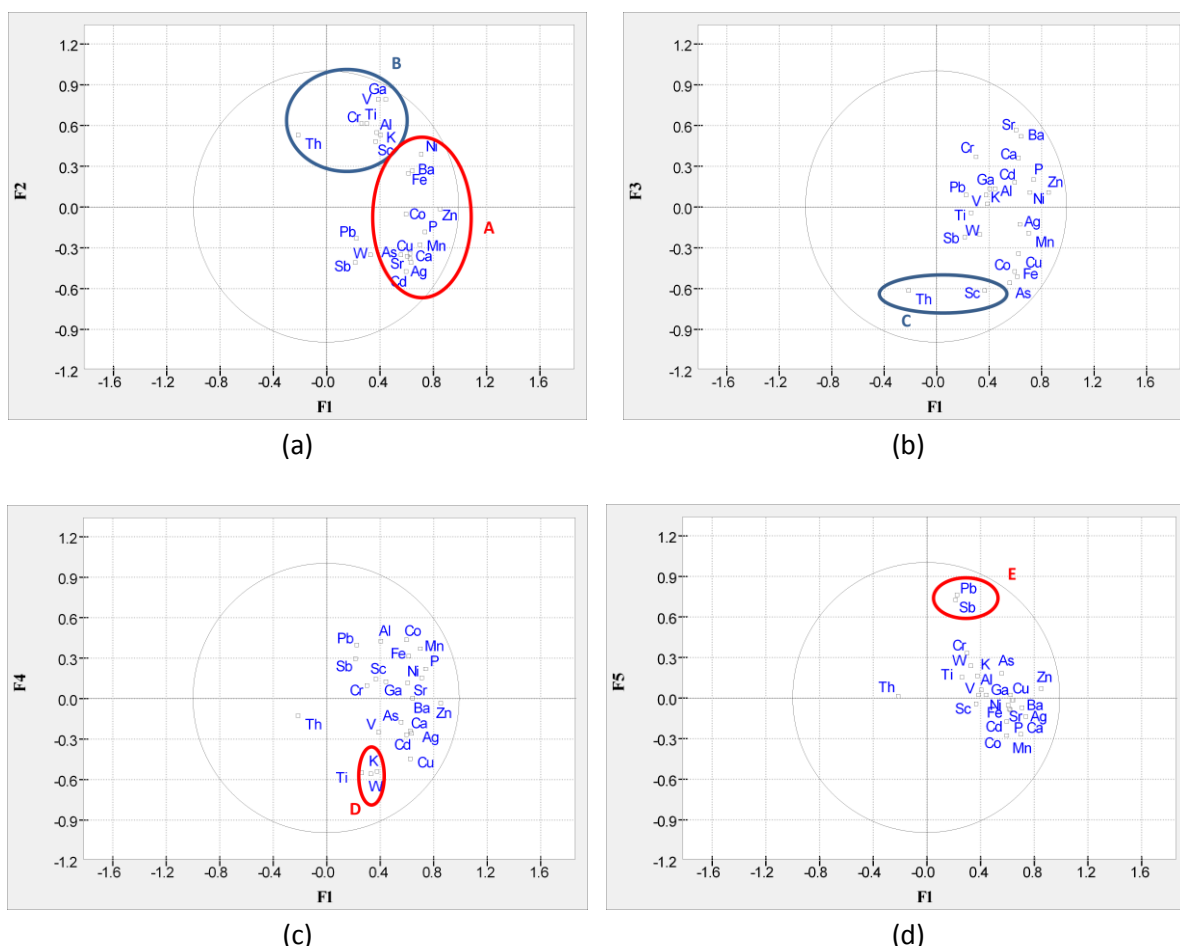


Figura 4.3: Projecção das coordenadas das 24 variáveis nos cinco primeiros planos factoriais. As circunferências representam os grupos de elementos que estão associados, sendo que as assinaladas a vermelho representam a paragénese da Panasqueira e as assinaladas a azul representam a associação representativa da geologia da região.

À semelhança da profundidade [HA] os resultados evidenciam que associados ao eixo 1 estão as variáveis (elementos) caracterizadoras da paragénese da mina da Panasqueira (circunferência A - Figura 4.3a). Por outro lado o eixo 2 engloba todas as variáveis (elementos) associados às formações geológicas que afloram na zona em estudo (circunferência azul com a letra B - Figura 4.3a). No eixo 3 identifica-se a existência de uma associação entre as variáveis Th e Sc (associação de cariz geogénico). No eixo 4 define-se a associação entre as variáveis K e W (circunferência D, vermelha, Figura 4.3c). Por fim, no eixo 5, identifica-se a correlação entre os elementos Pb e Sb (circunferência vermelha E - Figura 4.3d), cuja explicação já foi referida anteriormente quando da discussão dos dados relativos à profundidade [HA].

As figuras 4.4 a 4.7 apresentam a cartografia das coordenadas das amostras nos respectivos eixos (para a profundidade [HA] foi representado o eixo 1, 3 e 5 e para a profundidade [HB] o Eixo 1, 4 e 5).

No caso particular da estimação dos eixos resultantes da ACP que evidenciam associações de elementos que podem ser caracterizadas como resultantes da acção antrópica, o valor da coordenada de cada uma das amostras *per se* não tem significado, o seu significado é global pela sua posição num determinado plano factorial após este ter sido interpretado à custa das variáveis que nele se projectam e associam.

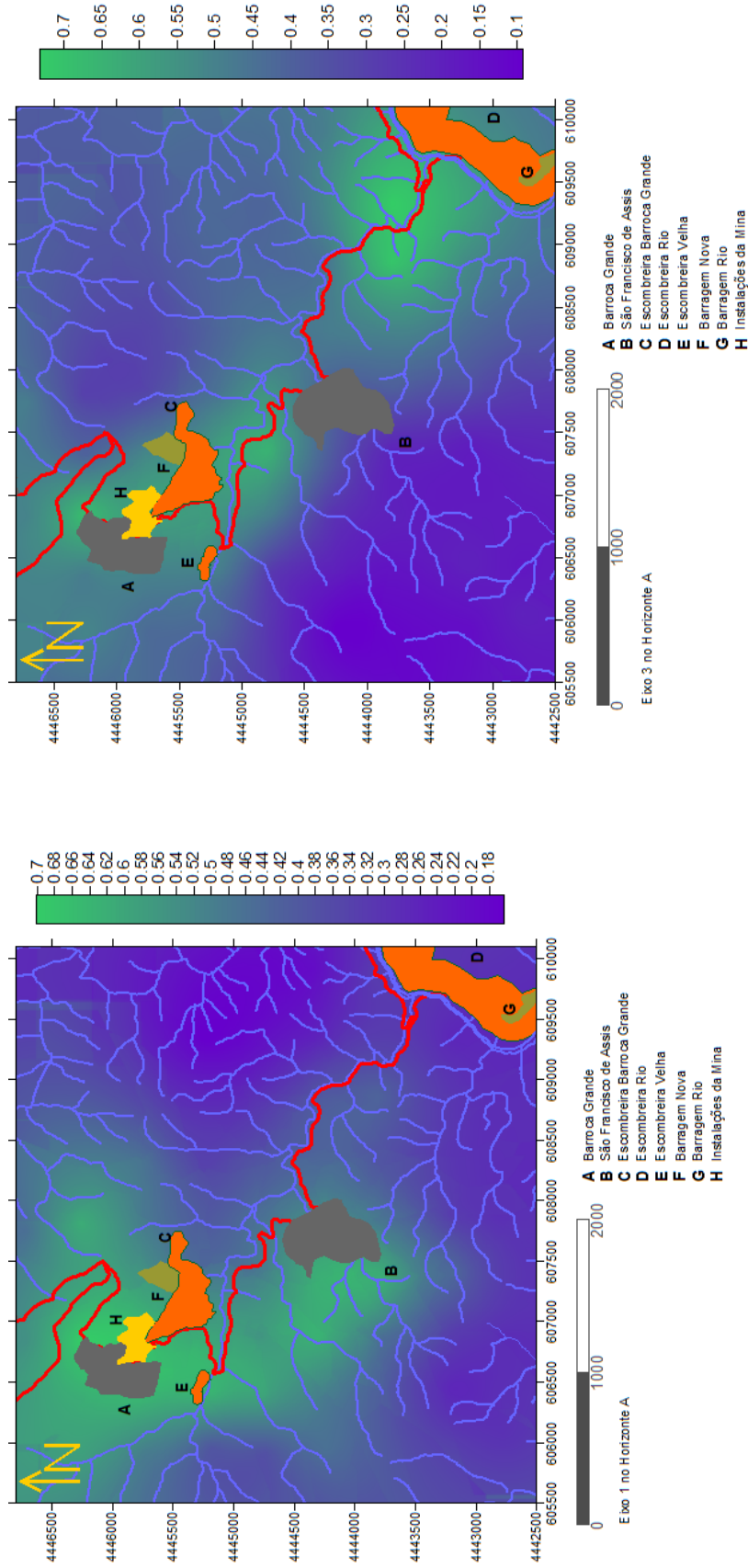


Figura 4.4: Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HA] no (a) eixo 1 (associação das variáveis Zn, Co, Mn, Ni, P, Ba, Mg, K, Cd, Al, Cu), (Cr),(Ca), (Ag) e (b) eixo 3 (associação das variáveis Bi, As, W, Cu, Ag).

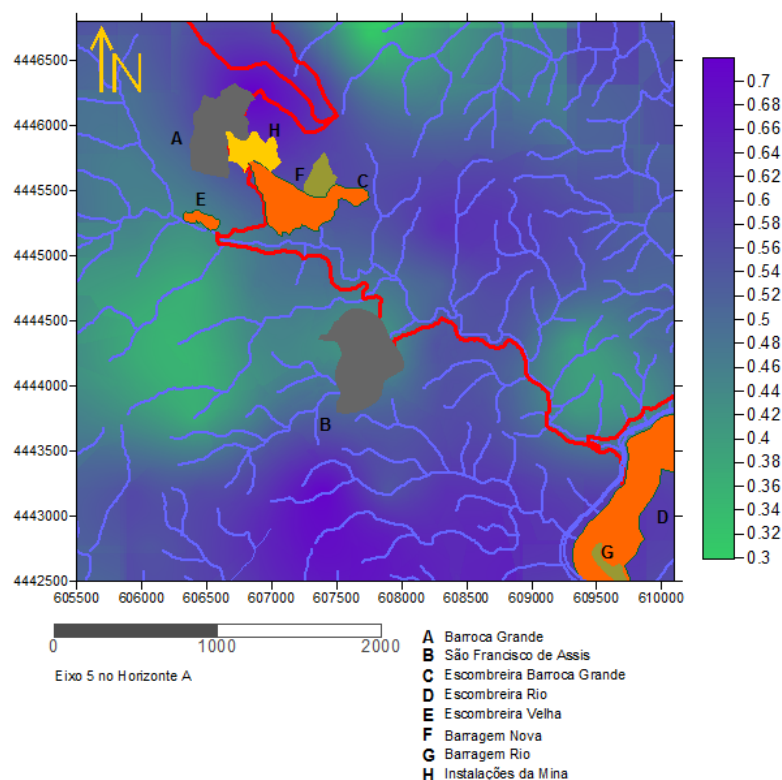


Figura 4.5: Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HA] no eixo 5 (associação das variáveis Sn e Pb).

Assim sendo, o próprio eixo pode ser visto como um índice de contaminação, as amostras que se projectam no semi-eixo positivo ou negativo, com o qual está correlacionado determinada associação de elementos (variáveis) estão mais contaminadas nesse conjunto de elementos.

Nesse sentido, as coordenadas das amostras nos eixos contaminantes foram standardizadas entre 0 e 1, permitindo uma melhor leitura da estimação e evitando problemas na estimação. Como se sabe, a krigagem é um estimador atenuante e ao lidar com um conjunto de amostras que tomam valores positivos e negativos, num intervalo tão pequeno, poderia acarretar uma maior incerteza de estimação pelo efeito sentido nos ponderadores ao ter uma amostra de valor negativo e outra de valor positivo bastante próximas.

A figura 4.4 (a) apresenta a cartografia das coordenadas do eixo 1 representando a associação das variáveis Zn, Co, Mn, Ni, P, Ba, Mg, K, Cd, Al, (Cu), (Cr), (Ca), (Ag) no conjunto [HA]. De acordo com a figura verifica-se que esta associação apresenta uma maior representação na zona da Barroca Grande e na envolvente de São Francisco de Assis designadamente nas zonas da Lomba das Cavadas, Rebordões e Alvoroso).

Já a figura 4.4 (b), representando a cartografia do eixo 3 - associação das variáveis Bi, As, W, Cu e Ag, claramente destaca duas zonas nas proximidades da escombreira da Barroca Grande e da escombreira do Rio. Refira-se também que a imagem obtida parece definir um certo alinhamento com a Ribeira de Casinhas.

Por fim, a cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HA] no eixo 5 (Figura 4.5), no qual estão representados os elementos Pb e Sb, mostra que esta associação tem maior

expressão numa zona localizada a oeste de S. Francisco de Assis, designadamente nas zonas do Seixo de Carvalhal e Alvoroso, e também nas proximidades da escombeira do Rio.

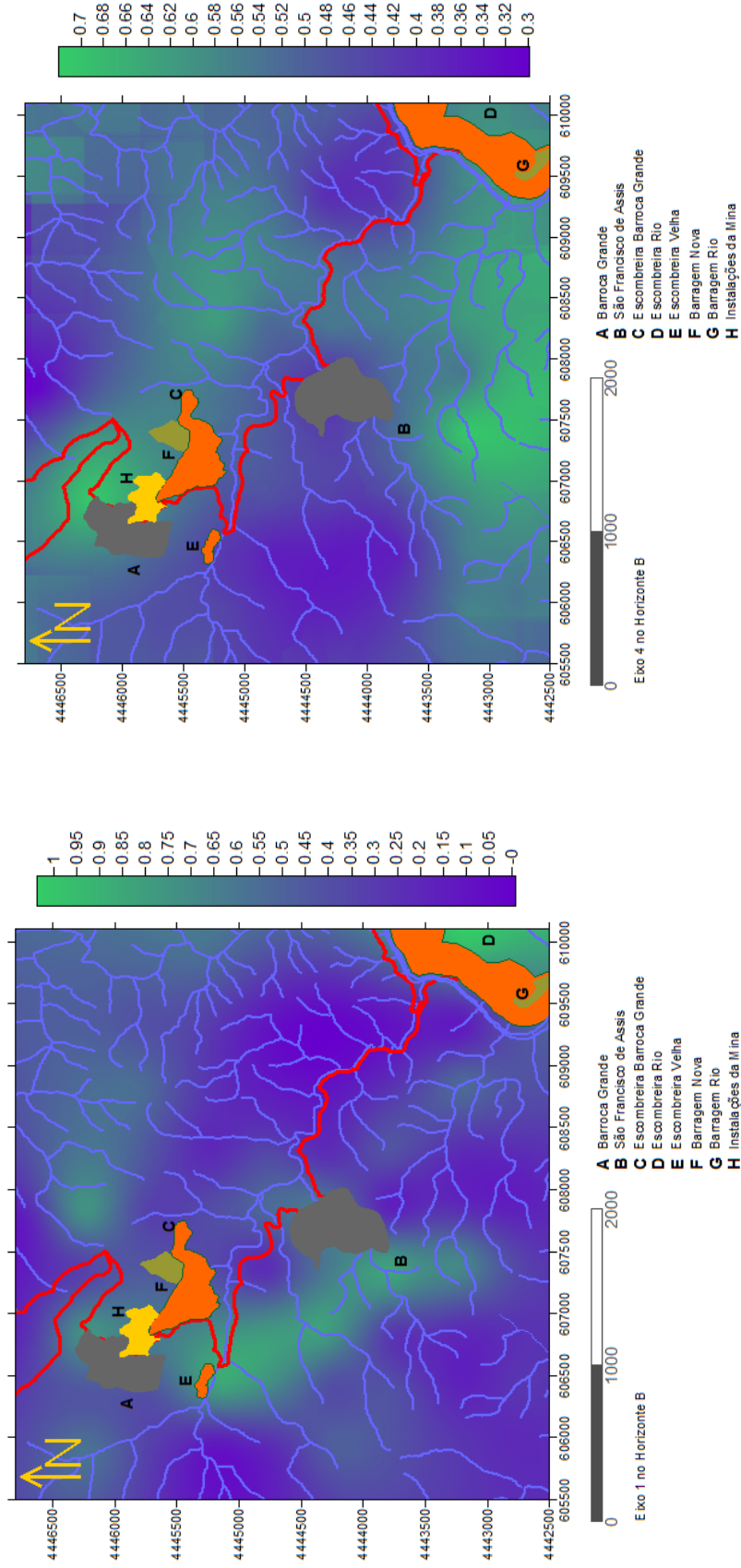


Figura 4.6: Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HB] no (a) eixo 1 (associação das variáveis Zn, P, Ni, Mn, Ba, Ag, Cu, Ca, Fe, Sr, Cd, Co, As) e (b) eixo 4 (associação das variáveis W).

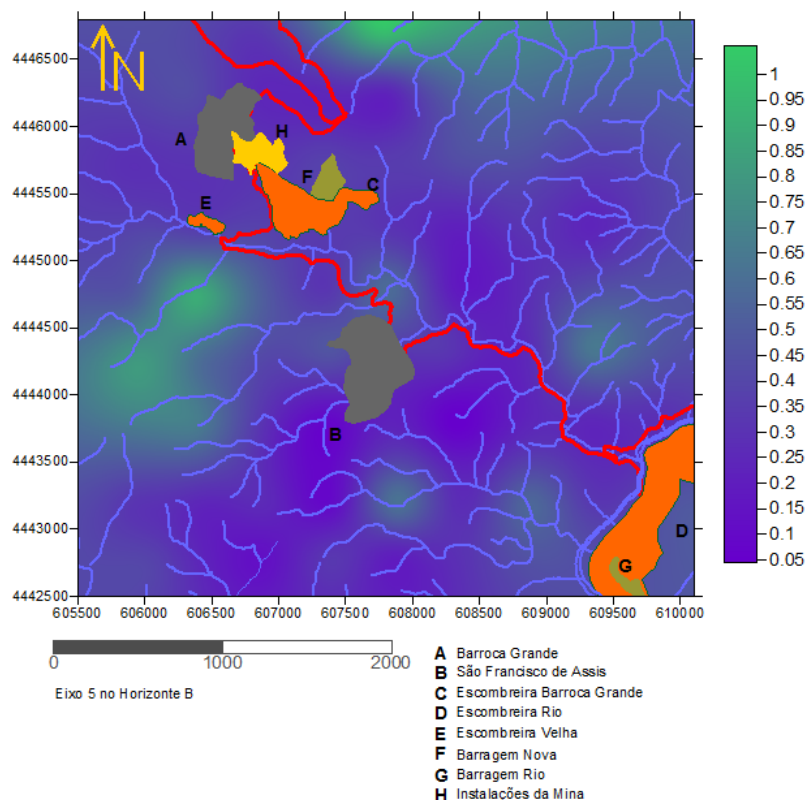


Figura 4.7: Cartografia das coordenadas das amostras representativas da profundidade [HB] no eixo 5 (associação das variáveis Sb, Pb).

Relativamente à profundidade [HB] verifica-se que existe uma tendência para a associação identificada no eixo 1 (Figura 4.6) da profundidade [HA] se manter verificando-se haver no entanto uma redução da expressão em profundidade. Refira-se ainda que se associam a este eixo as variáveis Ca, Sr, e Fe denotando uma maior influência da componente geogénica. No Eixo 5 da profundidade [HB], no qual estão representadas as variáveis Sn e Pb, à semelhança da profundidade [HA], verifica-se a tendência para distribuição mais pontual, definido no entanto a mesma zona (Figura 4.7).

4.5. Distribuição espacial dos elementos

A distribuição do teor de metais numa dada zona reflecte as características da geologia da região e é também influenciada pela acção antrópica sofrida. No caso particular da zona envolvente da aldeia de São Francisco de Assis, há que ter em consideração que na zona predominam rochas metassedimentares pertencentes ao Grupo das Beiras, por sua vez incluído no Complexo Xisto-Grauváquico, junto com algumas rochas intrusivas e que a zona está sob influência da actividade mineira das minas da Panasqueira. A mina tem como principal foco de exploração a volframite, cassiterite, calcopirite (as duas últimas como sub-produtos) e a arsenopirite que é o principal sulfureto que é rejeitado na totalidade e depositado nas escombreiras. Estudos anteriores apontam para o facto dos rejeitados existentes na Barragem de lixiviados do Rio conterem cerca de 30% de As (Ávila *et al.*, 2008a).

As figuras 4.8 a 4.22 apresentam os mapas da distribuição espacial dos elementos Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Sb, W, Zn considerados perniciosos para a saúde humana. Estes mapas foram efectuados com krigagem com o software geoMs do IST e posteriormente introduzidos no Surfer. De forma a possibilitar a respectiva comparação são apresentados em simultâneo para o mesmo elemento os mapas relativos ao horizonte A e B. Pontualmente serão apresentados mapas individuais para alguns elementos, para as profundidades [HA] e [HB], tendo em consideração os resultados da ACP.

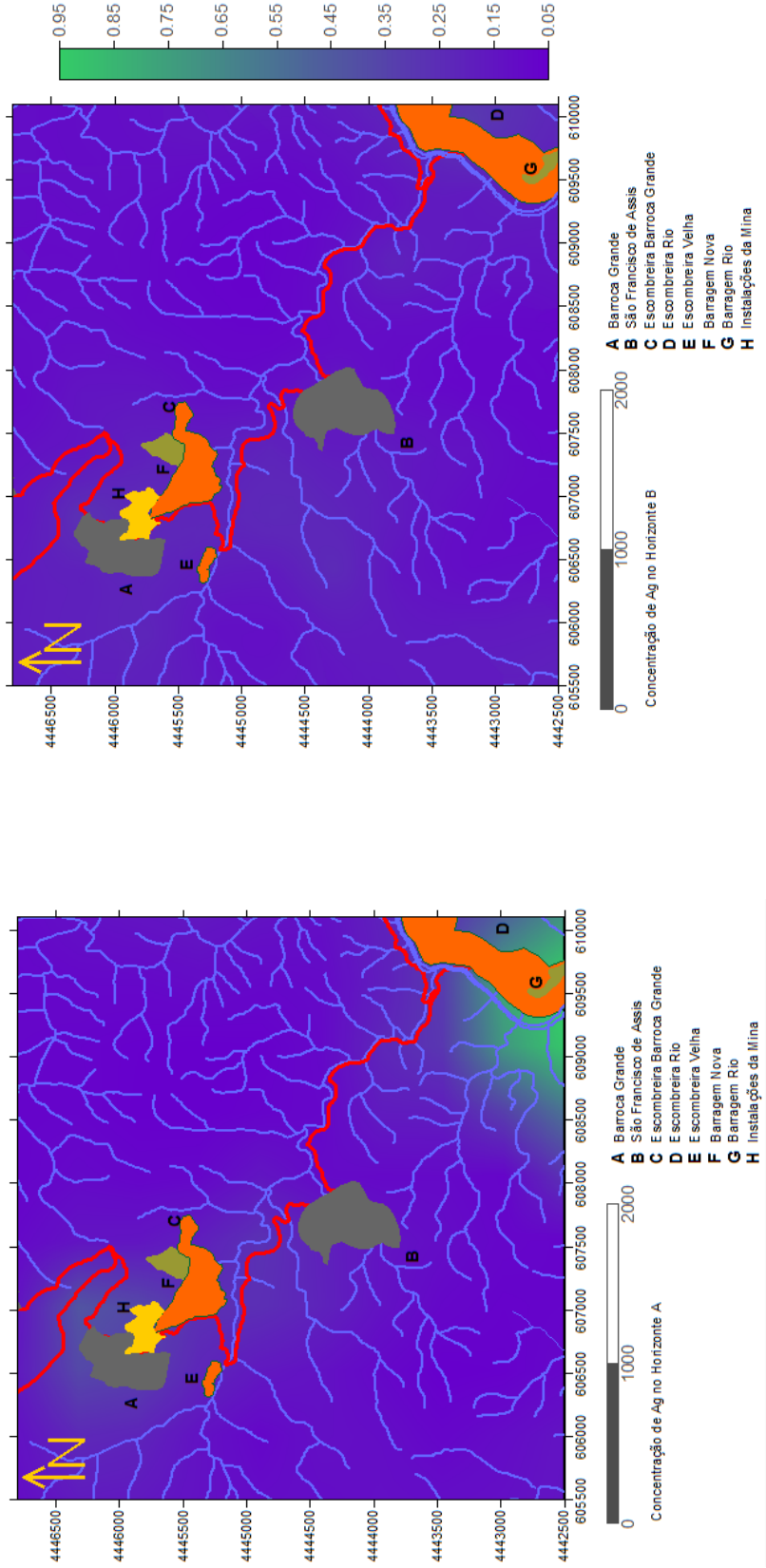


Figura 4.8: Distribuição espacial de Ag nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

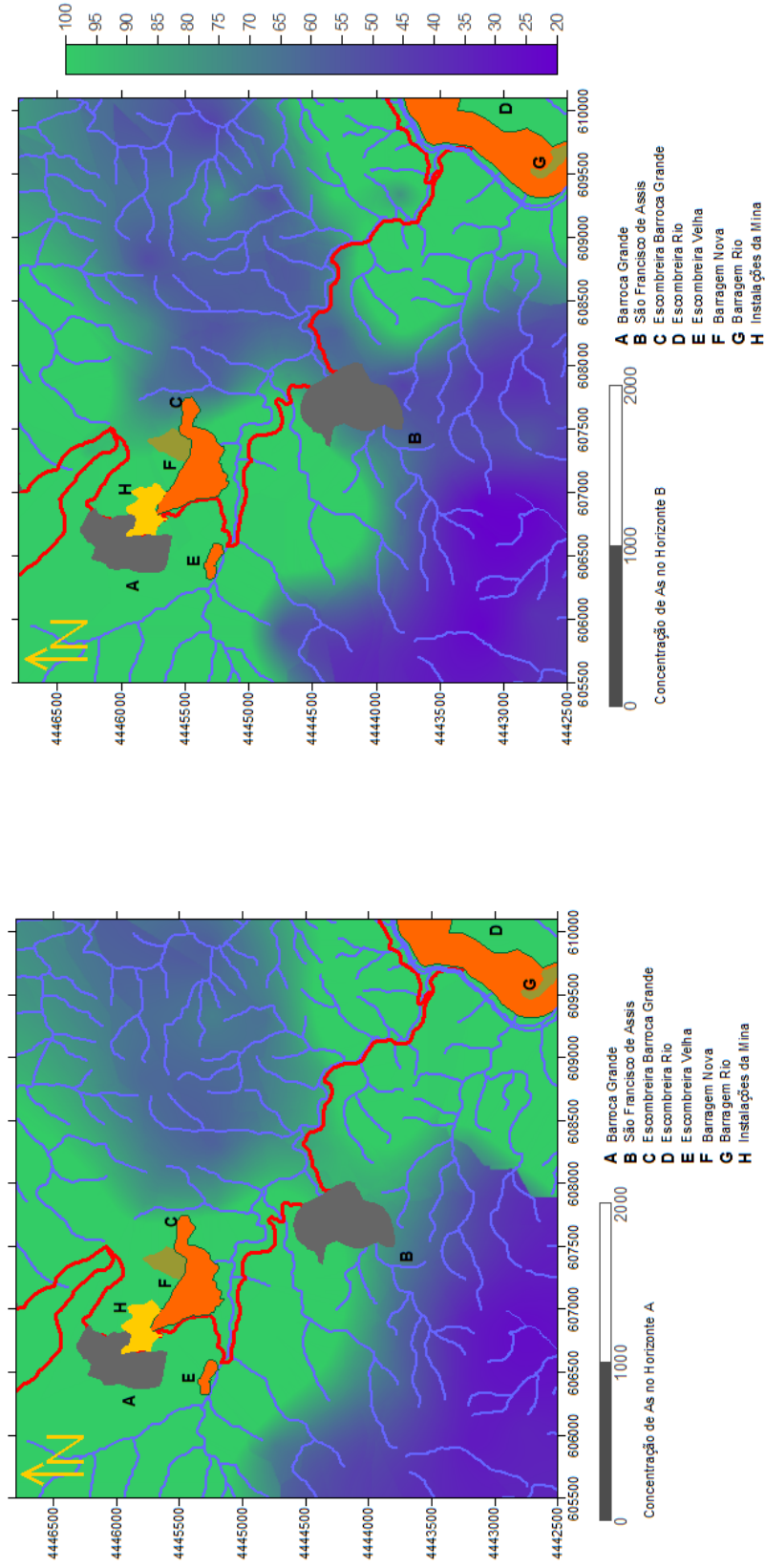


Figura 4.9: Distribuição espacial de As nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

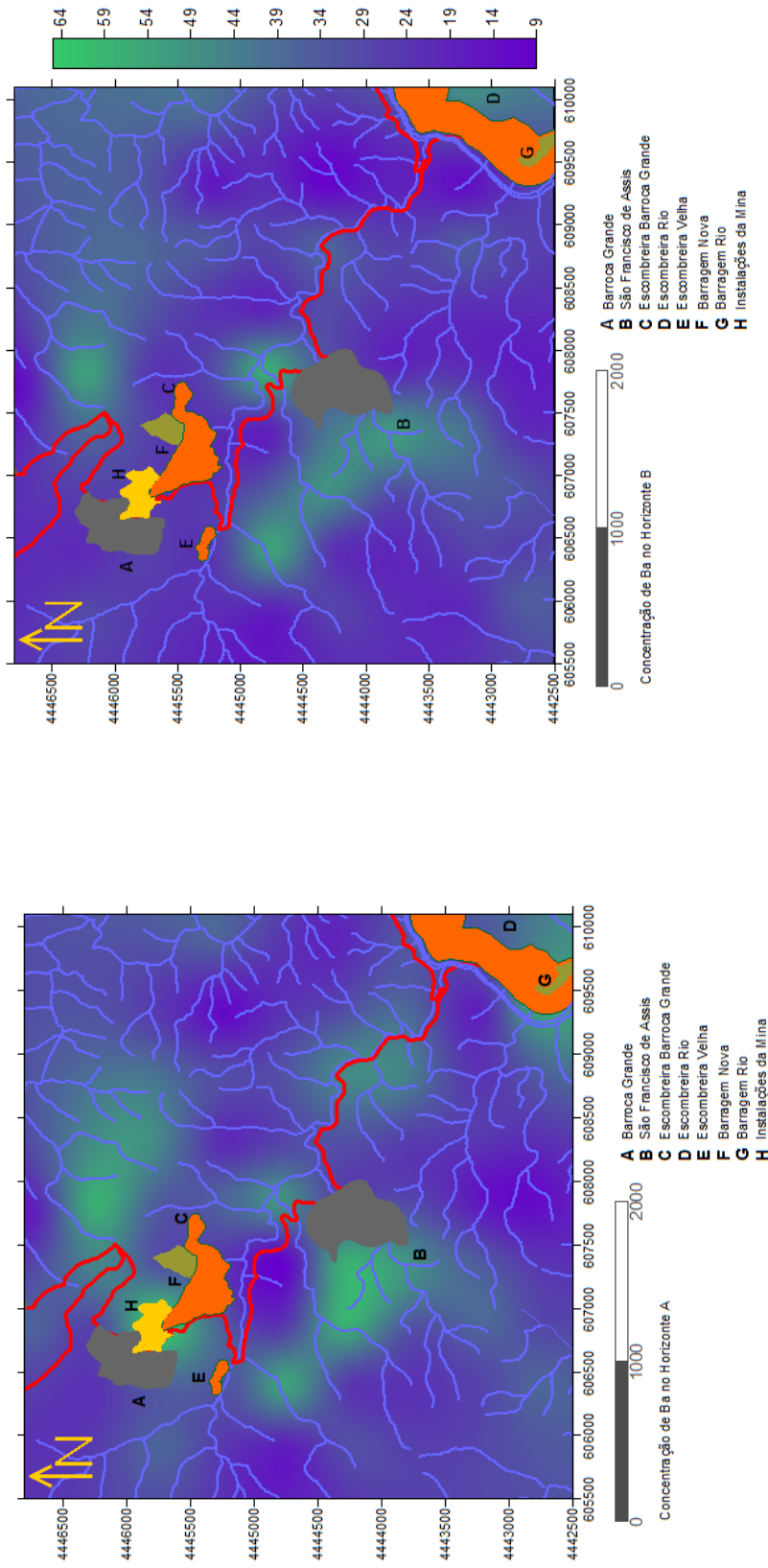


Figura 4.10: Distribuição espacial de Ba nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

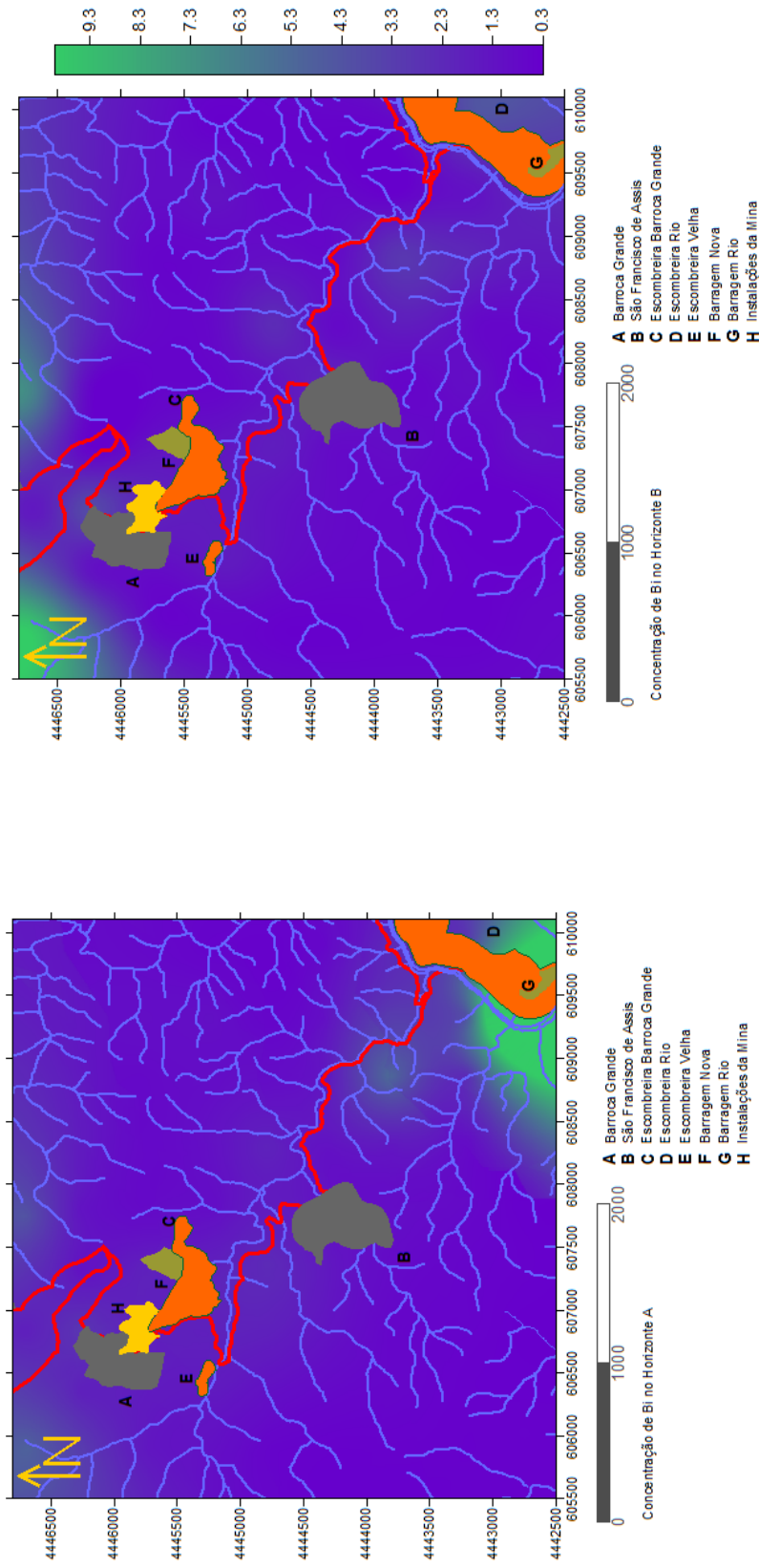


Figura 4.11: Distribuição espacial de Bi nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

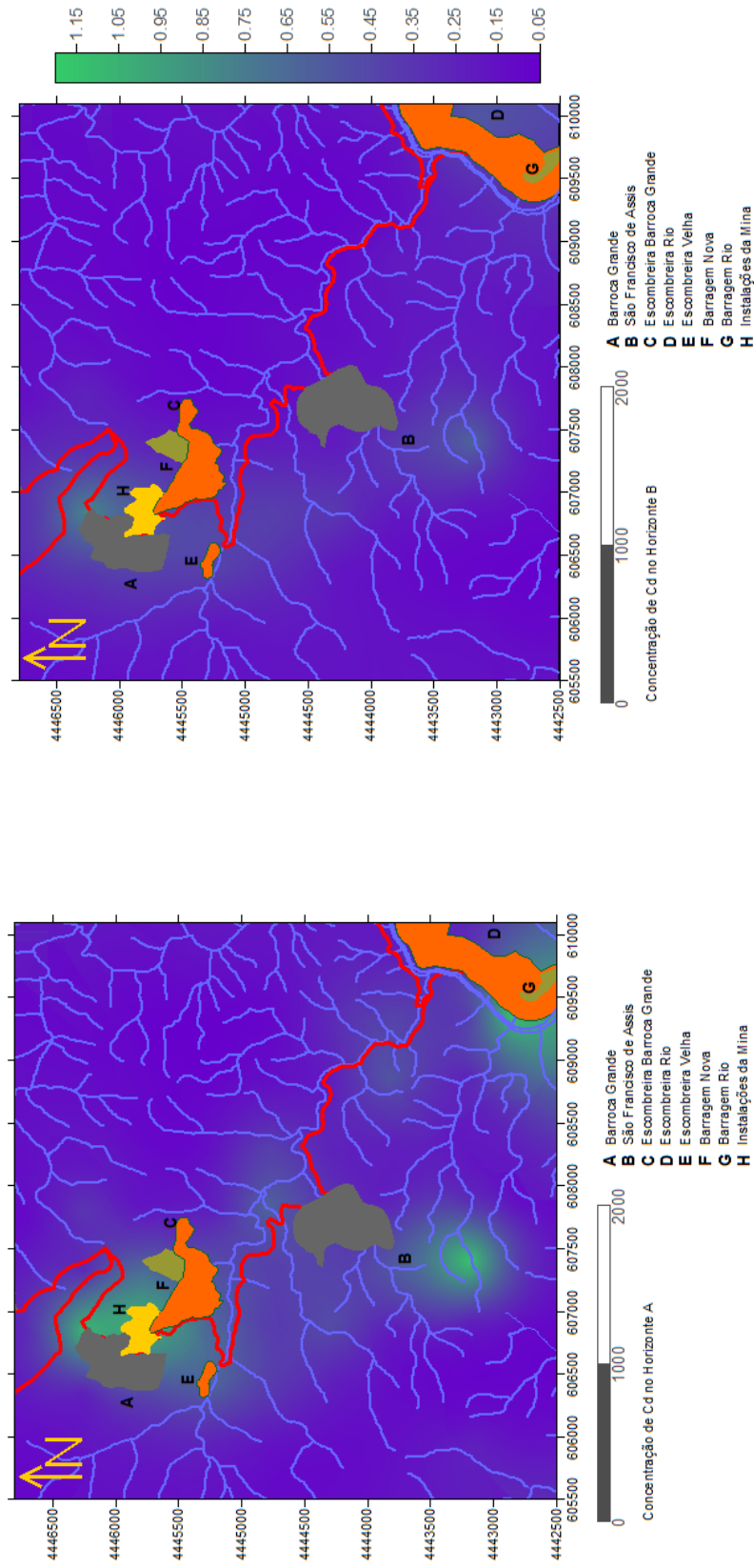


Figura 4.12: Distribuição espacial de Cd nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

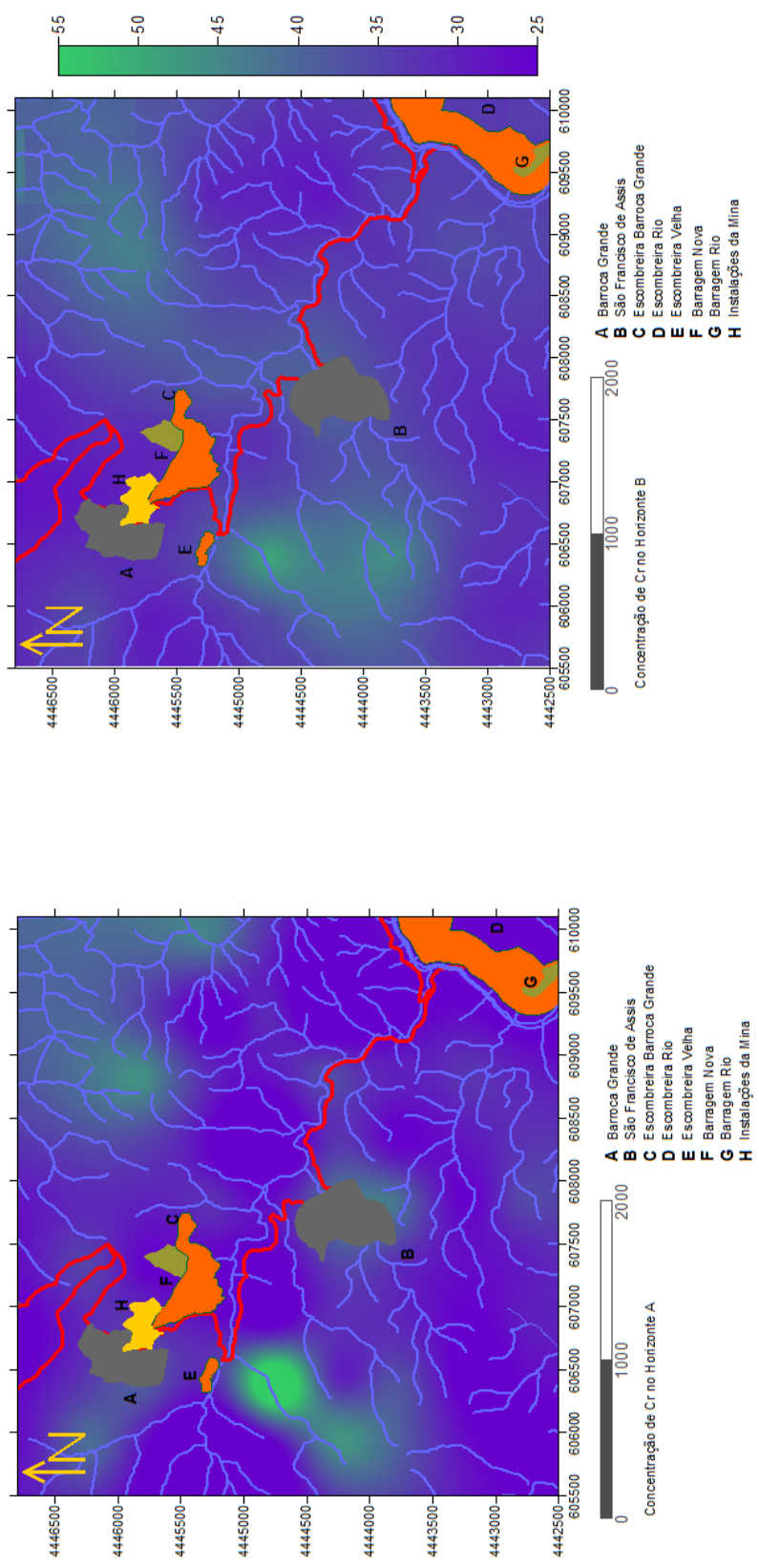


Figura 4.13: Distribuição espacial de Cr nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

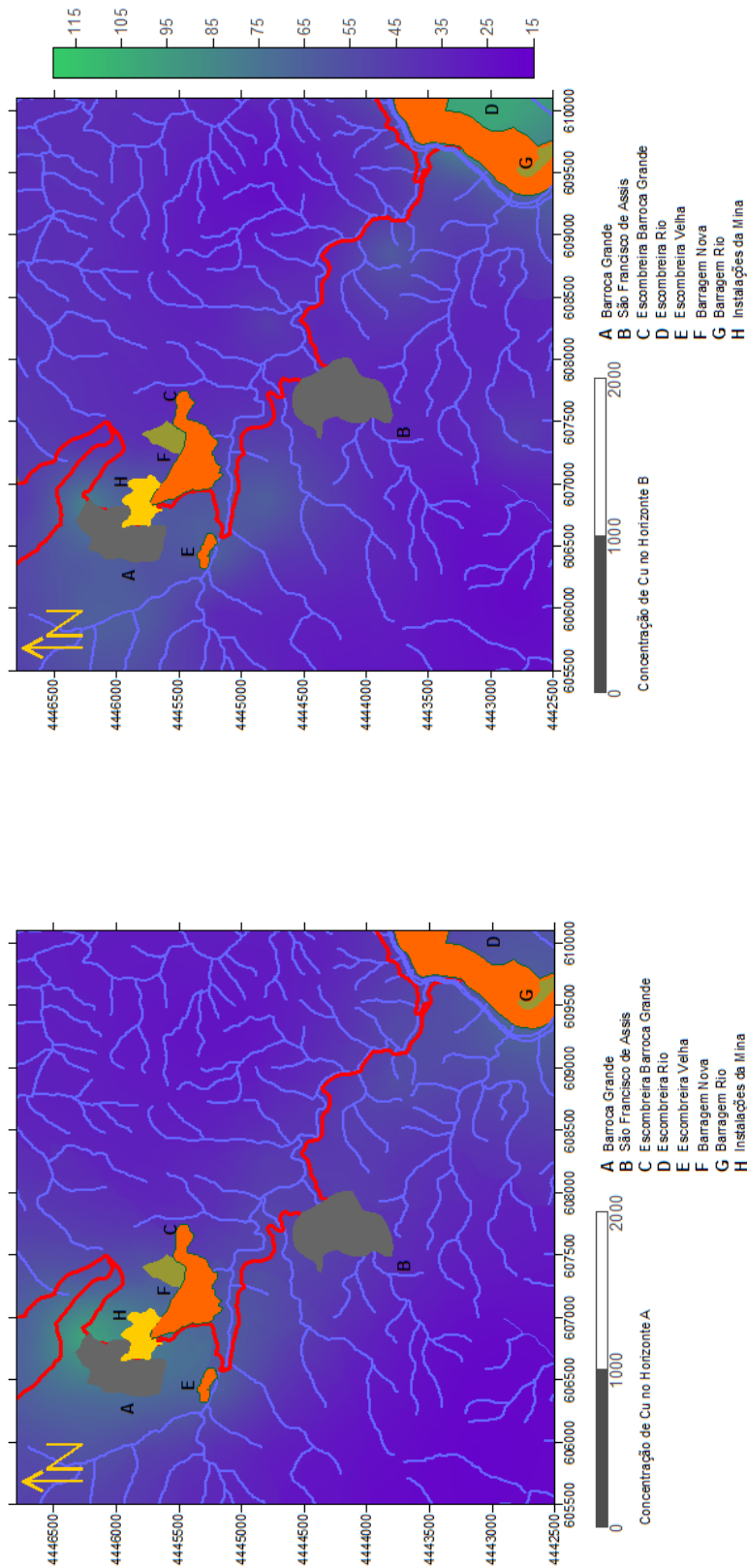


Figura 4.14: Distribuição espacial de Cu nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

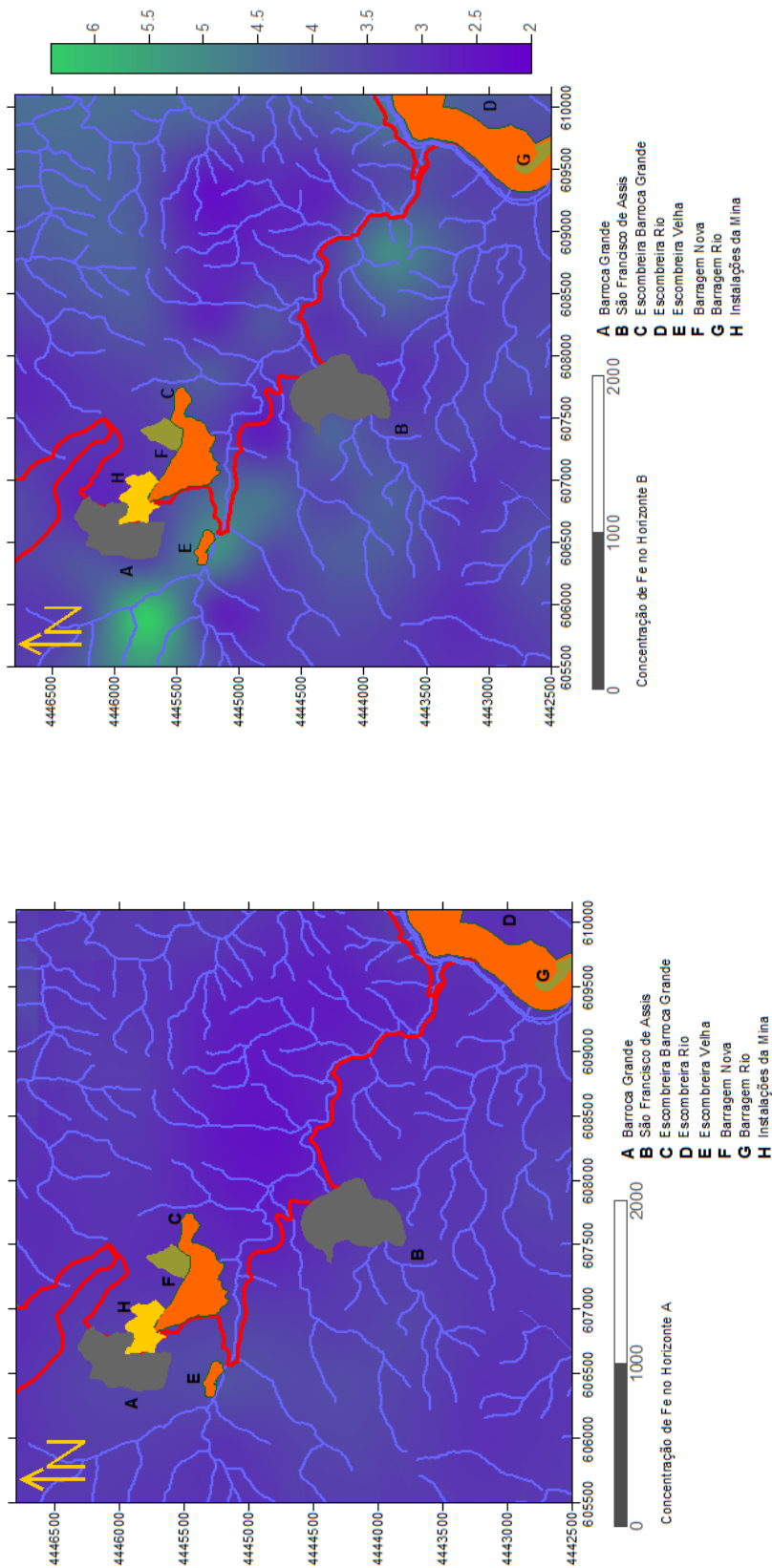


Figura 4.15: Distribuição espacial de Fe nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

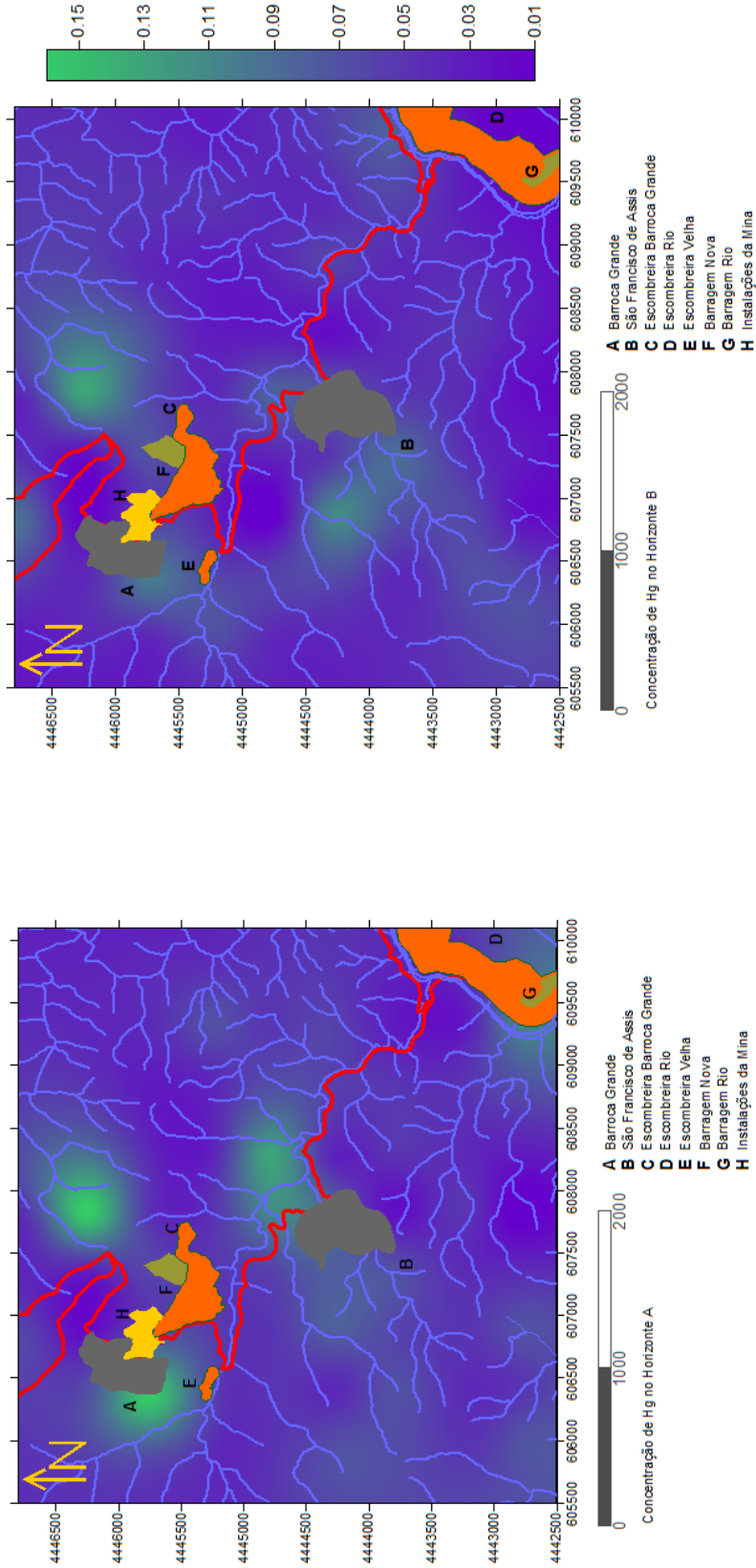


Figura 4.16: Distribuição espacial de Hg nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

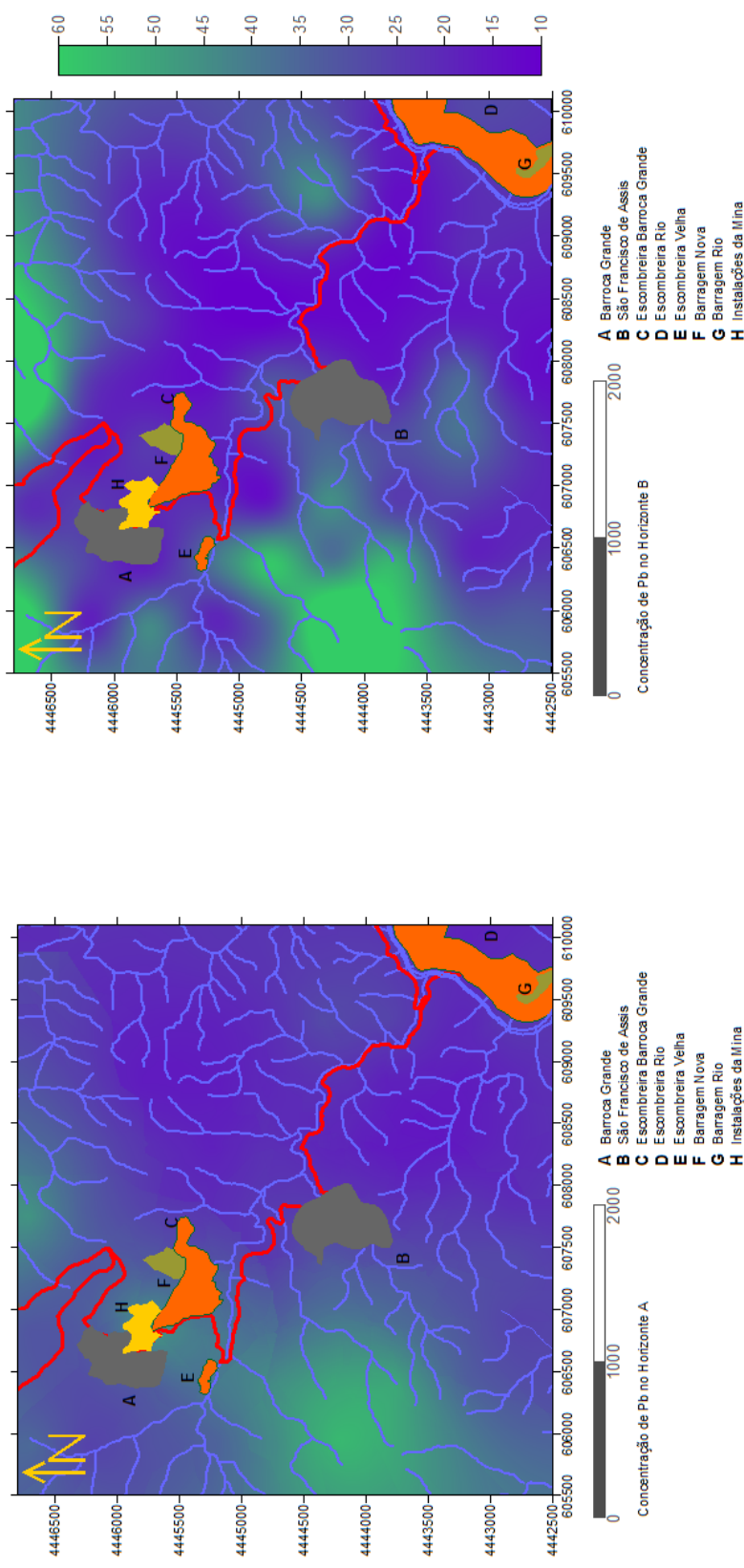


Figura 4.17: Distribuição espacial de Pb nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

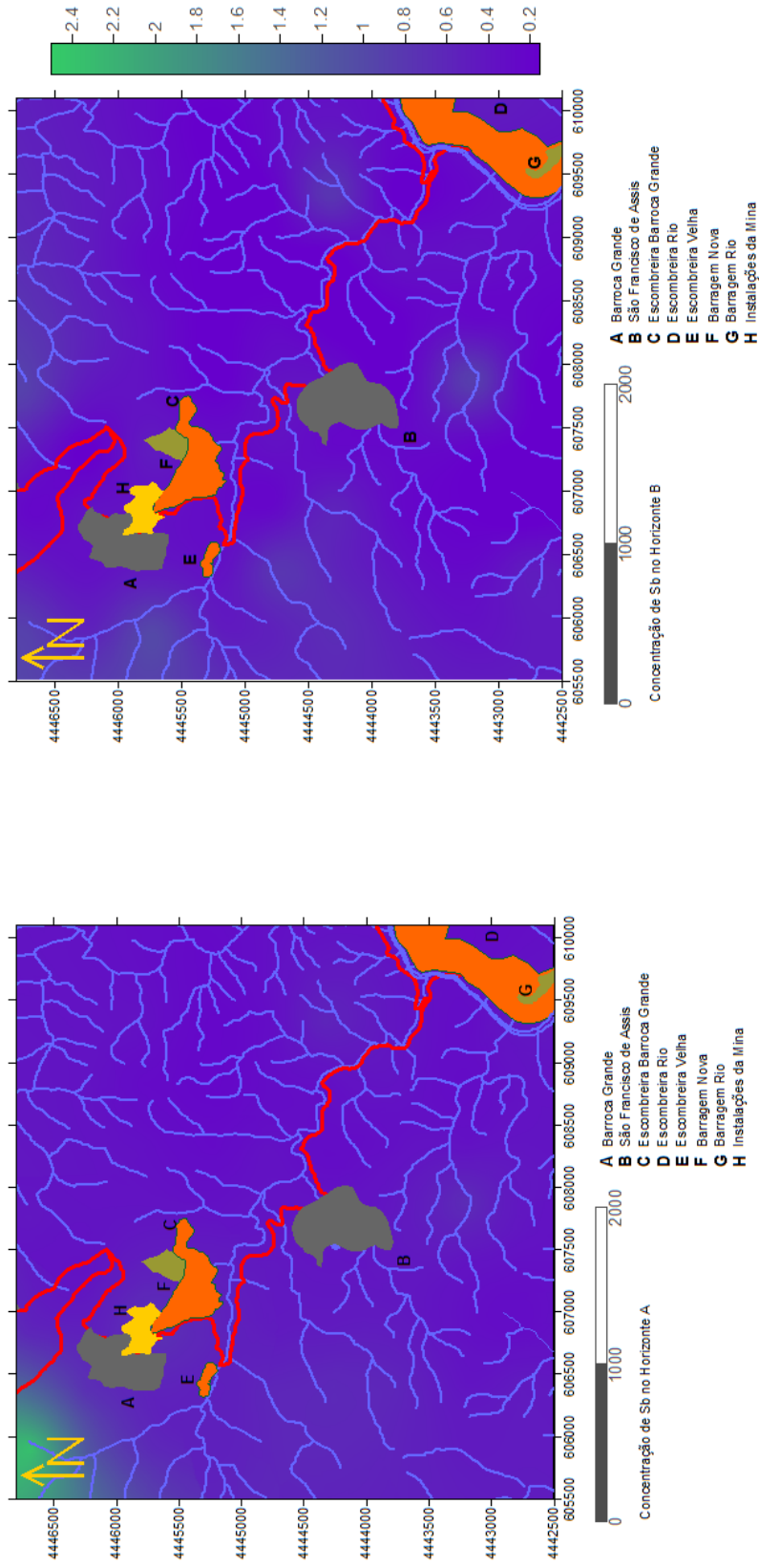


Figura 4.18: Distribuição espacial de Sb nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

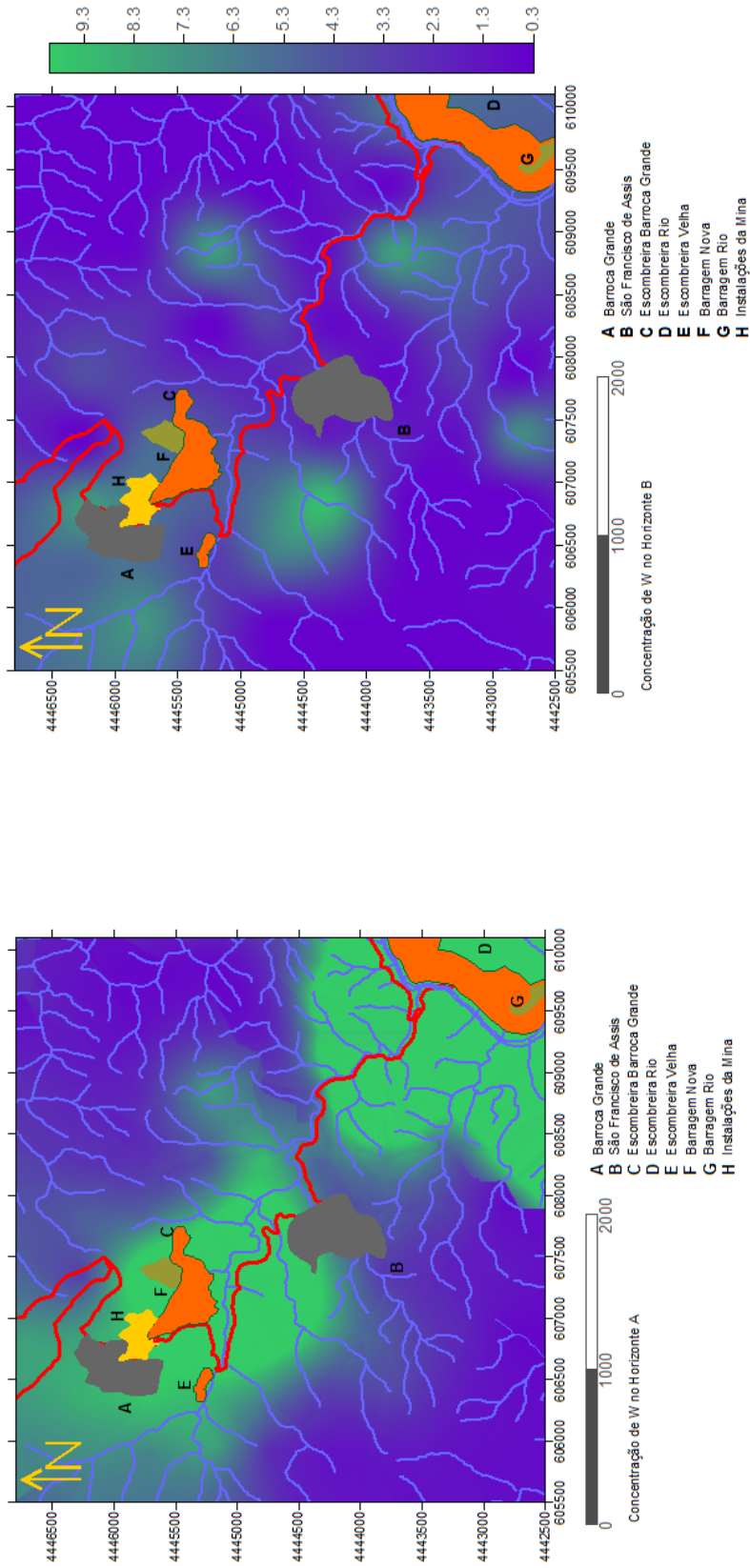


Figura 4.19: Distribuição espacial de W nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

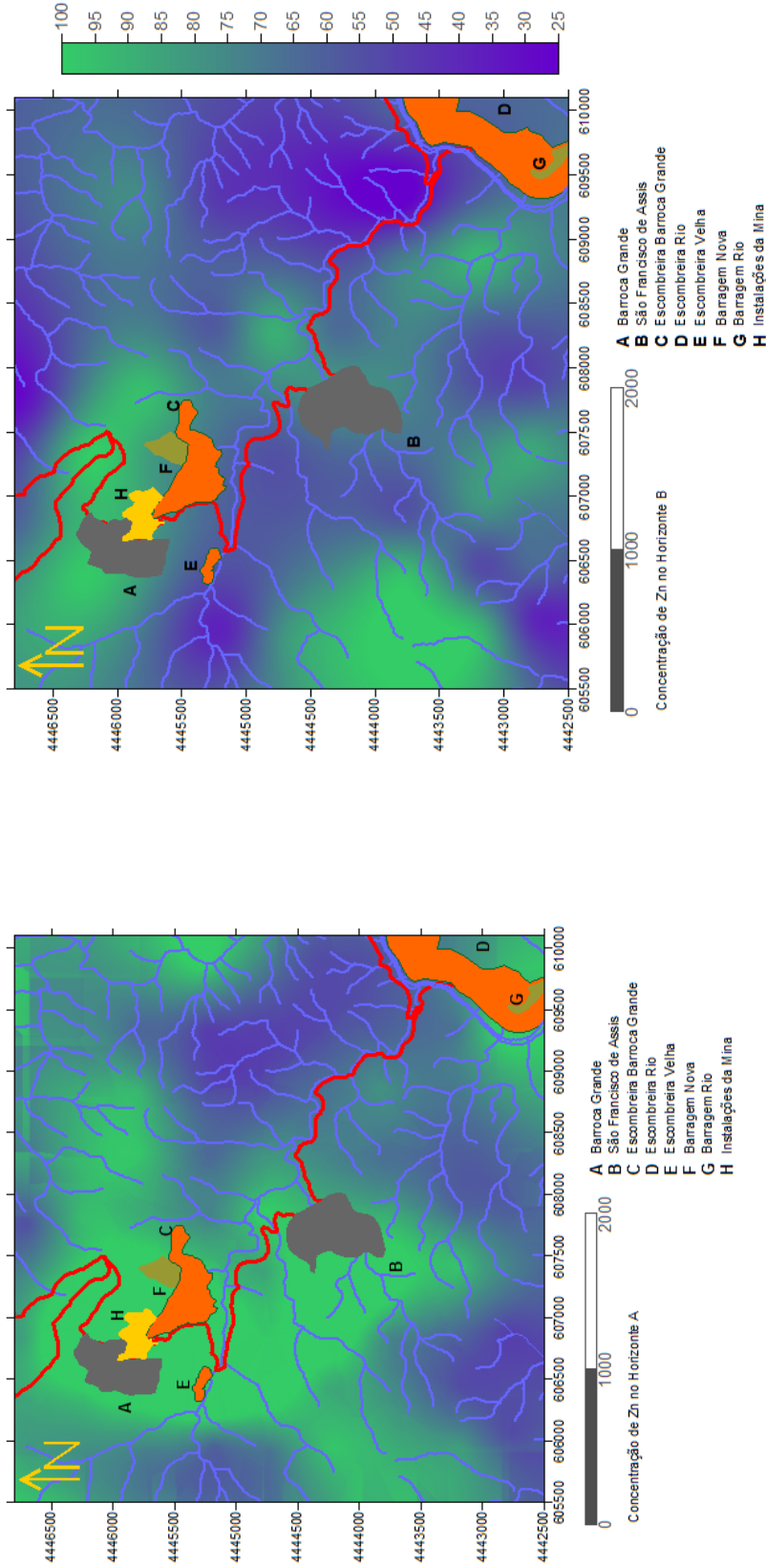


Figura 4.20: Distribuição espacial de Zn nas amostras de solos representativas das profundidades [HA] e [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores em mg kg⁻¹).

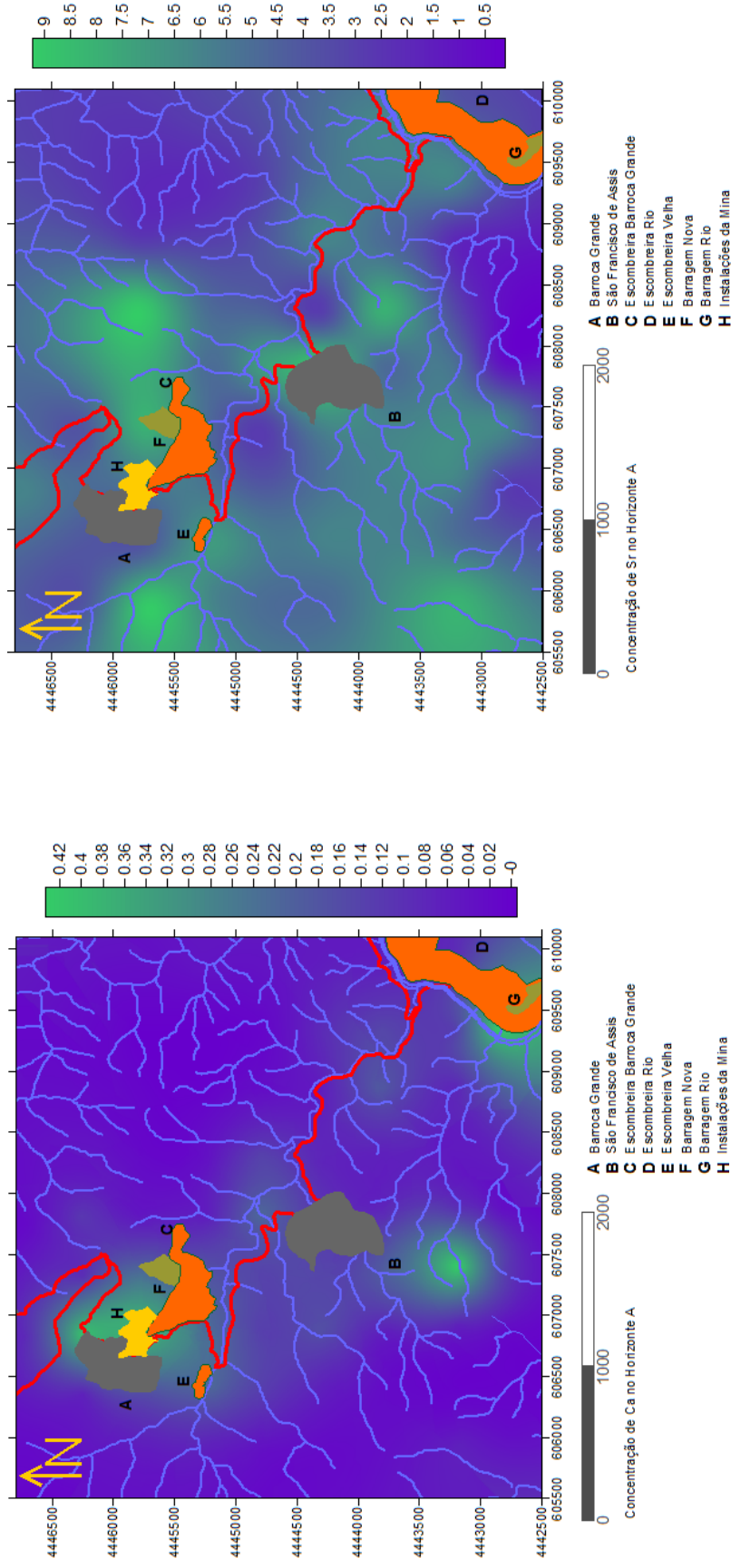


Figura 4.21: Distribuição espacial de Ca e Sr nas amostras de solos representativas da profundidade [HA] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores das concentrações em Ca expressos em % e as concentrações em Sr expressas em mg kg^{-1}).

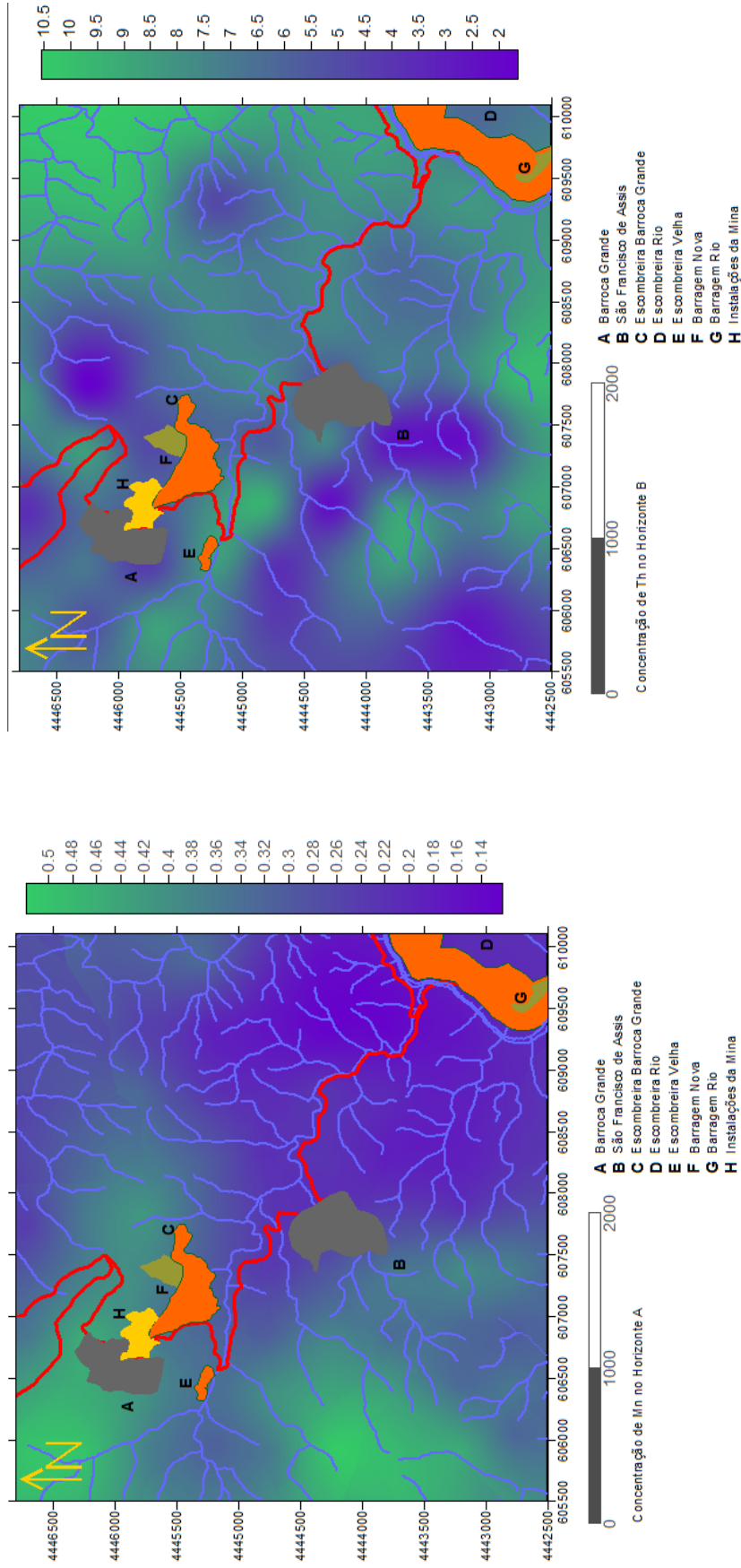


Figura 4.22: Distribuição espacial de (a) Mn nas amostras de solos representativas da profundidade [HA] e (b) Th nas amostras de solos representativas do [HB] na envolvente da aldeia de São Francisco de Assis (valores expressos em mg kg⁻¹).

Quadro 4.9: Comparação dos elementos analisados na profundidade [HA] e com os valores de referência de Ontário (o local onde os valores estão abaixo do limite de Ontário, está identificado com “ok”, quando o teor da amostra supera o valor de referência, fica igual a si mesmo). Os valores apresentados estão expressos em mg kg⁻¹.

ID	Ag max 0.5	As max 11	Cd max 1	Cu max 62	Hg max 0.16	Pb max 45	Sb max 1	Tl max 1
A001	ok	216	ok	ok	ok	55	3.5	ok
A003	ok	89	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A005	ok	139	ok	ok	ok	77	ok	ok
A006	ok	290	ok	72	ok	ok	ok	1.3
A007	ok	173	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A008	1.0	197	1.5	233	ok	ok	ok	ok
A009	ok	62	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A010	ok	143	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A011	ok	118	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A012	ok	125	ok	ok	ok	ok	ok	1.2
A013	ok	198	1.2	75	ok	96	1.1	ok
A014	ok	159	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A015	ok	58	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A016	ok	69	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A017	ok	51	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A018	ok	68	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A020	ok	93	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A021	ok	323	ok	118	ok	ok	ok	ok
A024	ok	53	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A025	ok	38	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A026	ok	57	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A027	ok	93	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A028	ok	35	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A029	ok	32	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A030	ok	77	ok	ok	ok	58	ok	ok
A031	ok	195	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A032	ok	218	ok	62	ok	ok	ok	ok
A033	ok	128	ok	68	ok	ok	ok	ok
A034	ok	89	ok	66	ok	ok	ok	ok
A036	ok	44	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A038	ok	48	ok	ok	ok	71	ok	ok
A039	ok	92	ok	ok	ok	51	ok	ok
A040	ok	103	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A041	ok	105	ok	ok	ok	46	ok	ok
A042	ok	70	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A043	ok	76	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A044	ok	49	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A045	ok	121	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A046	ok	73	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A048	ok	73	ok	ok	ok	71	ok	ok
A049	ok	50	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A050	ok	71	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A051	ok	90	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A052	ok	113	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A053	ok	231	ok	86	ok	ok	ok	ok
A054	ok	141	ok	62	ok	ok	ok	ok
A055	ok	238	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A056	ok	17	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A057	ok	24	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A058	ok	19	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A059	ok	53	1.7	ok	ok	ok	ok	ok
A060	ok	39	ok	ok	ok	ok	1.1	ok
A061	ok	56	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A062	ok	44	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A063	ok	89	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A064	ok	122	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A065	ok	45	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A066	ok	26	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A067	ok	18	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A068	ok	35	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A069	ok	36	ok	ok	ok	ok	ok	ok
A072	1.7	709	1.5	108	ok	ok	ok	ok

Quadro 4.10: Comparação dos elementos analisados na profundidade [HB] e com os valores de referência de Ontário (o local onde os valores estão abaixo do limite de Ontário, está identificado com “ok”, quando o teor da amostra supera o valor de referência, fica igual a si mesmo). Os valores apresentados estão expressos em mg kg⁻¹.

ID	Ag max 0.5	As max 11	Cd max 1	Cu max 62	Pb max 45	Sb max 1	Tl max 1
B001	ok	280	ok	ok	65	ok	1.1
B003	ok	128	ok	ok	ok	ok	ok
B005	ok	145	ok	ok	78	ok	ok
B006	ok	291	ok	71	ok	ok	ok
B007	ok	165	ok	ok	ok	ok	ok
B008	ok	189	1.5	118	ok	ok	ok
B009	ok	66	ok	ok	ok	ok	ok
B010	ok	139	ok	ok	ok	ok	ok
B011	ok	350	ok	70	ok	ok	1.1
B012	ok	110	ok	ok	ok	ok	1.1
B014	ok	95	ok	ok	ok	ok	ok
B015	ok	55	ok	ok	ok	ok	ok
B016	ok	81	ok	ok	ok	ok	ok
B017	ok	38	ok	ok	ok	ok	ok
B018	ok	69	ok	ok	ok	ok	ok
B020	ok	112	ok	ok	ok	ok	ok
B021	ok	212	ok	79	ok	ok	ok
B024	ok	49	ok	ok	ok	ok	ok
B025	ok	49	ok	ok	ok	ok	ok
B026	ok	61	ok	ok	ok	ok	ok
B027	ok	94	ok	ok	ok	ok	ok
B028	ok	34	ok	ok	ok	ok	ok
B029	ok	33	ok	ok	ok	ok	ok
B030	ok	76	ok	ok	59	ok	ok
B031	ok	239	ok	75	ok	ok	1.1
B032	ok	175	ok	ok	ok	ok	ok
B033	ok	95	ok	ok	ok	ok	ok
B034	ok	66	ok	62	ok	ok	ok
B036	ok	39	ok	ok	ok	ok	ok
B038	ok	49	ok	ok	73	ok	ok
B039	ok	100	ok	ok	ok	ok	ok
B040	ok	150	ok	ok	ok	ok	ok
B041	ok	68	ok	ok	ok	ok	ok
B042	ok	66	ok	ok	ok	ok	ok
B043	ok	48	ok	ok	ok	ok	ok
B044	ok	53	ok	ok	ok	ok	ok
B045	ok	114	ok	ok	ok	ok	ok
B048	ok	54	ok	ok	53	ok	ok
B049	ok	53	ok	ok	ok	ok	ok
B050	ok	72	ok	ok	ok	ok	ok
B051	ok	32	ok	ok	ok	ok	ok
B052	ok	124	ok	ok	ok	ok	ok
B053	ok	193	ok	84	ok	ok	ok
B054	ok	45	ok	ok	ok	ok	ok
B055	ok	171	ok	ok	ok	ok	ok
B056	ok	14	ok	ok	ok	ok	ok
B057	ok	25	ok	ok	ok	ok	ok
B058	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
B059	ok	57	1.2	ok	ok	ok	ok
B060	ok	36	ok	ok	ok	ok	ok
B061	ok	58	ok	ok	ok	ok	ok
B062	ok	103	ok	ok	ok	ok	ok
B063	ok	78	ok	ok	ok	ok	ok
B064	0.5	275	ok	146	ok	ok	ok
B065	ok	47	ok	ok	ok	ok	ok
B066	ok	28	ok	ok	ok	ok	ok
B067	ok	15	ok	ok	ok	ok	ok
B068	ok	67	ok	63	ok	ok	ok
B069	ok	32	ok	ok	ok	ok	ok

Pela comparação entre os mapas dos solos colhidos à superfície [HA] e a 15 cm de profundidade [HB], podemos concluir que:

- A variável Ag (Figura 4.8) e Bi (Figura 4.11) apresentam concentrações mais elevadas na profundidade [HA], localizadas nas proximidades da escombreira do Rio, mais precisamente na barragem da escombreira do Rio. A comparação das duas imagens identifica, claramente, uma influência mais superficial;
- A variável As (Figura 4.9) apresenta para as duas profundidades uma imagem semelhante, com uma dispersão menor na profundidade [HB], e com focos aparentes nas escombreiras. A variável W (Figura 4.19) apresenta uma imagem semelhante à obtida para a variável As à superfície mas com uma significativa redução na expressão em profundidade. Este facto leva a concluir que esta expressão à superfície está claramente associada a uma componente antrópica associada à presença das duas escombreiras (Barroca Grande e Rio) (Quadro 4.9). O carácter pontual identificado em profundidade (15 cm) poderá assinalar a presença de pequenas ocorrências (filões mineralizados) e cuja assinatura se identifica a esta profundidade [HB]. No caso particular da variável As destacam-se as amostras 1, 6 e 21 (perto da escombreira da Barroca), as amostras 32 e 53 (perto da Ribeira de Casinhas) e a amostra 72 (perto da escombreira do Rio). Quer no [HA] quer no [HB] as concentrações de Arsénio superam o valor de referência estabelecido pela normativa do Canadá em várias ordens de magnitude em todas as amostras (Quadros 4.9 e 4.10);
- Algumas variáveis apresentam uma distribuição mais pontual e evidenciando uma ligeira redução na expressão em profundidade. Neste caso refira-se o caso das variáveis Cd (Figura 4.12), Cu (Figura 4.14), Hg (Figura 4.16). Estas variáveis apresentam valores mais elevados localizados nas proximidades de S. Francisco de Assis, Escombreira Velha (E), perto da Barragem Nova (F) e ainda na zona sob influência das instalações da mina (H). Os valores obtidos justificam-se pela presença de sulfuretos nas escombreiras. Com efeito, antes de se iniciar o aproveitamento do Cu os sulfuretos eram rejeitados com um tamanho de grão que permitia a exploração do volfrâmio. Quando se deu o início do aproveitamento do Cu houve necessidade de moer os sulfuretos a uma granulometria mais fina de forma a permitir a flutuação do Cu. Os rejeitados da lavaria eram depositados na Barragem finamente moídos. Este facto torna estes materiais quimicamente mais reactivos, uma vez que a superfície específica é mais elevada.
- A variável Pb (Figura 4.17) apresenta uma assinatura geoquímica distinta das outras variáveis. Com efeito, verifica-se que os valores mais elevados localizam-se na zona do Seixo do Carvalhal, e contrariamente às variáveis referidas anteriormente, os valores são mais elevados em profundidade. A variável Mn (Figura 4.22a) posiciona-se na mesma zona que a variável Pb mas neste caso em particular com maior representatividade à superfície.
- A variável Zn (Figura 4.20) apresenta uma imagem semelhante com as variáveis As e W com valores mais elevados na proximidade das escombreiras da Barroca Grande e do Rio e também na envolvente de S. Francisco de Assis. No entanto a comparação da figura 4.20 com as figuras 4.9 e 4.19 permite constatar uma maior dispersão para o caso do Zn e que pode ser justificada pela maior mobilidade deste elemento em meio superficial quando comparada com a dos elementos As e W.
- As assinaturas de algumas variáveis tais como Fe (Figura 4.15) Ca, Sr (Figura 4.21), e Th (Figura 4.22b) podem evidenciar as características geoquímicas do contexto geológico da zona.

5. Caracterização geoquímica da envolvente da aldeia de S. Francisco de Assis

Após a análise aos solos da zona envolvente a São Francisco de Assis, descrita no capítulo anterior, pretende-se com este capítulo particularizar o estudo a uma área mais restrita circunscrita às imediações da aldeia de S. Francisco. Para a concretização deste objectivo foi realizada uma segunda campanha de campo, onde foram colhidas amostras de solos, águas, plantas e poeiras.

5.1. Solos (Rizosfera)

Os solos correspondentes à 2ª campanha foram colhidos nos mesmos locais dos produtos hortícolas. Para efeitos de comparação utilizou-se os valores médios dos solos da envolvente de São Francisco de Assis e os valores do Horizonte B para verificar a existência de possíveis anomalias locais.

O Quadro 5.1 apresenta os valores da média, mediana e máximos obtidos nas amostras da rizosfera e os valores correspondentes à profundidade [HB] (apresentados e discutidos no capítulo anterior).

Quadro 5.1: Valores da média, mediana e máximos obtidos nas amostras da rizosfera, os valores correspondentes à profundidade [HB] e as respectivas diferenças (os valores considerados mais elevados são assinalados a azul).

ID		Média Rizosfera	Média Prof. [HB]	Diferença Médias	Mediana Rizosfera	Mediana Prof. [HB]	Diferença Medianas	Máximo Rizosfera	Máximo Prof. [HB]	Diferença Máximos
Ag	mg kg ⁻¹	0.7	0.2	0.5	0.6	0.1	0.5	1.2	0.5	0.7
Al	%	1.9	2.2	0.4	1.8	2.3	0.5	2.7	3.4	0.8
As	mg kg ⁻¹	223.6	97.8	125.8	133.0	68.3	64.7	918.6	350.4	568.2
Au	µg kg ⁻¹	14.5	8.2	6.2	13.8	4.9	8.9	28.4	112.2	83.8
Ba	mg kg ⁻¹	192.8	28.8	164.0	96.0	27.0	69.0	657.0	56.0	601.0
Bi	mg kg ⁻¹	3.7	1.6	2.2	3.3	0.8	2.5	10.0	15.4	5.4
Ca	%	1.1	0.0	1.1	1.1	0.0	1.1	3.1	0.3	2.9
Cd	mg kg ⁻¹	1.3	0.2	1.0	1.0	0.1	0.9	3.4	1.5	1.9
Co	mg kg ⁻¹	10.7	9.0	1.6	8.3	7.2	1.1	25.9	62.8	36.9
Cr	mg kg ⁻¹	37.8	34.9	2.9	39.0	34.0	5.0	47.0	71.0	24.0
Cu	mg kg ⁻¹	163.7	41.7	121.9	103.6	35.5	68.1	757.6	146.0	611.6
Fe	%	3.3	3.6	0.3	3.2	3.5	0.3	4.3	6.4	2.1
Ga	mg kg ⁻¹	5.8	6.0	0.2	6.0	6.0	0.0	8.0	8.0	0.0
Hg	mg kg ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.3	0.1	0.2
K		0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5	0.4	0.1
La	mg kg ⁻¹	14.6	21.1	6.5	15.0	20.0	5.0	25.0	35.0	10.0
Mg	mg kg ⁻¹	0.3	0.3	0.0	0.3	0.3	0.0	0.4	0.9	0.4
Mn	mg kg ⁻¹	531.3	170.0	361.3	457.0	114.0	343.0	1194.0	840.0	354.0
Mo	mg kg ⁻¹	0.6	0.6	0.0	0.6	0.6	0.0	0.9	2.2	1.3
Na	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1
Ni	mg kg ⁻¹	24.7	22.8	2.0	23.3	23.3	0.0	38.8	36.4	2.4
P	%	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.1	0.5	0.1	0.4
Pb	mg kg ⁻¹	58.6	26.7	32.0	45.8	21.7	24.1	146.1	78.4	67.7
S	%	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0
Sb	mg kg ⁻¹	0.6	0.4	0.2	0.5	0.4	0.1	1.6	1.0	0.6
Sc	mg kg ⁻¹	2.5	2.4	0.1	2.4	2.3	0.1	4.2	6.4	2.2
Se	mg kg ⁻¹	0.6	0.6	0.0	0.6	0.5	0.1	1.0	1.8	0.8
Sr	mg kg ⁻¹	49.2	4.3	44.9	40.0	3.0	37.0	120.0	22.0	98.0
Th	mg kg ⁻¹	2.7	6.7	4.0	2.7	6.9	4.2	6.1	10.6	4.5
Ti	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
Tl	mg kg ⁻¹	0.3	0.4	0.1	0.3	0.3	0.0	0.5	1.1	0.6
V	mg kg ⁻¹	39.3	34.3	5.0	40.0	34.0	6.0	53.0	52.0	1.0
W	mg kg ⁻¹	12.1	4.6	7.5	6.0	2.4	3.6	56.7	29.4	27.3
Zn	mg kg ⁻¹	323.2	85.7	237.5	256.0	79.0	177.0	911.0	192.0	719.0

Da análise do Quadro 5.1 podemos constatar que os elementos Cu, Zn, Mn, As, Sr e Ba apresentam as maiores variações tanto nos valores da média, mediana e valores máximos. Para todos estes elementos, a diferença assinala que se registaram valores mais elevados nos solos da rizosfera (amostras correspondentes à 2ª campanha) comparativamente com as amostras representativas da profundidade [HB]. Este comportamento das amostras de solo (rizosfera) poderá reflectir a influência da escombreira da Barroca Grande particularmente pelo transporte e deposição de poeiras.

O Quadro 5.2 apresenta os valores médios registados em amostras recolhidas na escombreira e na barragem da Barroca Grande e na Barragem do Rio, onde se constata que elementos como o As, Cu, W e Zn, principalmente, apresentam teores elevadíssimos.

Quadro 5.2: Valores médios dos elementos Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Sn e W registados em amostras recolhidas nas escombreyras da Barroca Grande assim como nas Barragens de lama da Barroca Grande e Rio.

Elementos	EBG n=3	BBG n=15	BR n=17
Ag	40	41	32
As	7142	44252	73649
Ba	168	249	163
Cd	56	491	1227
Co	6	20	17
Cr	349	110	149
Cu	2501	4029	2497
Ni	29	63	52
Pb	172	166	215
Sb	62	36	39
V	58	78	60
Zn	1689	3738	6843
Sn	679	454	525
W	5400	3380	4068

EBG - Escombreira da Barroca Grande; BBG - Barragem da Barroca Grande; BR - Barragem do Rio

Estes materiais encontram-se expostos aos agentes lixiviantes, como por exemplo a água da chuva. A interacção da água da chuva com os sulfuretos presentes nestes materiais leva à geração de águas ácidas com teores elevados em sulfatos e metais. Estas águas ácidas acabam por afectar os solos e consequentemente as plantas já que a água é um excelente meio de transporte dos metais e os solos são um óptimo meio de acumulação dos mesmos.

5.2. Poeiras ("Road Dusts")

Na zona de São Francisco de Assis, a principal preocupação centra-se nas poeiras associadas aos trabalhos mineiros e à deposição dos rejeitados na escombreira da Barroca Grande. Os parâmetros estatísticos calculados a partir dos teores "totais" em amostras de poeiras estão representados no Quadro 5.3. Da análise do quadro é possível constatar que alguns elementos apresentam uma forte assimetria positiva, conferida pela presença de "outliers". Destes elementos destacam-se o Ag, As, Au, Ca, Cd, Hg, Mo, Na, Pb, S, Sb, Se e Zn (valores superiores a 1.5). A maioria destes elementos apresenta valores da média significativamente mais elevados que a mediana.

Estudos mais realistas, no entanto, necessitam de uma distinção entre valores de referência e valores de risco aceitável – dependendo do detalhe do estudo com que se encontraram esses valores. Para uma melhor compreensão do comportamento dos metais nas amostras de poeiras, apenas se incidiu o estudo dos metais com cariz tóxico.

Quadro 5.3: Parâmetros estatísticos do conjunto de dados analíticos da amostragem de poeiras na aldeia de S. Francisco de Assis.

		Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D. Padrão	Assimetria
Ag	mg kg ⁻¹	1.95	1.00	0.10	6.00	1.95	1.41
Al	%	1.10	1.15	0.57	1.49	0.25	-0.89
As	mg kg ⁻¹	810.15	469.90	61.90	3564.90	1007.92	2.16
Au	mg kg ⁻¹	10.58	3.60	1.40	73.00	19.43	3.23
Ba	mg kg ⁻¹	43.15	40.00	22.00	65.00	12.81	0.35
Bi	mg kg ⁻¹	9.86	6.30	0.90	26.30	8.29	1.15
Ca	%	0.57	0.40	0.13	2.46	0.60	2.95
Cd	mg kg ⁻¹	5.39	3.20	0.30	19.40	6.13	1.78
Co	mg kg ⁻¹	7.18	6.90	2.30	11.60	2.68	-0.03
Cr	mg kg ⁻¹	20.08	20.00	9.00	30.00	6.40	-0.10
Cu	mg kg ⁻¹	338.91	326.40	51.60	766.00	216.40	0.97
Fe	%	2.46	2.25	1.02	3.57	0.76	-0.21
Ga	mg kg ⁻¹	3.92	4.00	2.00	5.00	0.95	-1.19
Hg	mg kg ⁻¹	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	3.61
K	%	0.34	0.34	0.17	0.47	0.08	-0.47
La	mg kg ⁻¹	11.08	11.00	6.00	15.00	2.50	-0.44
Mg	%	0.37	0.38	0.17	0.48	0.08	-0.94
Mn	mg kg ⁻¹	258.15	224.00	115.00	469.00	100.66	1.13
Mo	mg kg ⁻¹	0.92	0.60	0.30	3.90	0.94	3.07
Na	%	0.02	0.02	0.01	0.08	0.02	2.33
Ni	mg kg ⁻¹	17.77	19.10	6.20	25.10	5.88	-0.66
P	%	0.08	0.07	0.04	0.12	0.02	0.04
Pb	mg kg ⁻¹	43.86	31.30	14.40	127.70	37.10	1.76
S	%	0.43	0.20	0.03	2.01	0.62	2.14
Sb	mg kg ⁻¹	1.02	0.70	0.30	2.60	0.77	1.30
Sc	mg kg ⁻¹	1.76	1.70	0.80	2.40	0.46	-0.56
Se	mg kg ⁻¹	0.57	0.25	0.25	1.70	0.49	1.72
Sr	mg kg ⁻¹	17.00	16.00	7.00	34.00	7.52	0.82
Th	mg kg ⁻¹	5.17	5.10	3.20	7.60	1.31	0.37
Ti	%	0.05	0.05	0.03	0.08	0.01	0.51
Tl	mg kg ⁻¹	0.71	0.60	0.20	1.40	0.35	0.63
V	mg kg ⁻¹	22.38	23.00	12.00	30.00	5.30	-0.58
W	mg kg ⁻¹	36.15	22.70	7.10	100.10	32.09	1.34
Zn	mg kg ⁻¹	464.38	370.00	110.00	1262.00	368.77	1.55

O Quadro 5.4 apresenta os valores normais, os valores aceitáveis e os valores máximos dos metais para este tipo de meio amostral, adaptado de Fabis, 1987 *in Sezgin et al.*, (2003) e os valores máximos obtidos pelos mesmos elementos nas amostras em estudo.

Quadro 5.4: Valores normais, valores aceitáveis e valores máximos dos metais para este tipo de meio amostral e comparação com o valor da média, mediana e valores máximos observados.

Elementos	Amplitude normal	Valores aceitáveis	Valores máximos	Média	Mediana	Máximo
As	2-20	20	s/ inf.	810.15	469.90	3564.90
Cd	0.1-1	3	3	5.39	3.20	6.13
Co	1-10	50	s/ inf.	7.18	6.90	11.60
Cr	10-50	100	100	20.08	20.00	30.00
Cu	5-20	50	100	338.91	326.40	766.00
Mo	1-5	5	s/ inf.	0.92	0.60	3.90
Ni	10-50	50	50	17.77	19.10	25.10
Pb	0.1-20	100	100	43.86	31.30	127.70
Zn	10-50	300	300	464.38	370.00	1262.00

Os valores apresentados no Quadro 5.4 permitem constatar que as amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco de Assis excedem claramente os valores aceitáveis e admissíveis para os elementos As, Cd, Cu, e Zn e pontualmente para o Pb.

Nas figuras 5.1 a 5.5 está representada a cartografia pontual dos teores “totais” nas amostras de poeiras tendo em consideração os valores aceitáveis apresentados no Quadro 5.4. Para as variáveis não constam do referido quadro foram considerados os respectivos valores da mediana (Quadro 5.3).

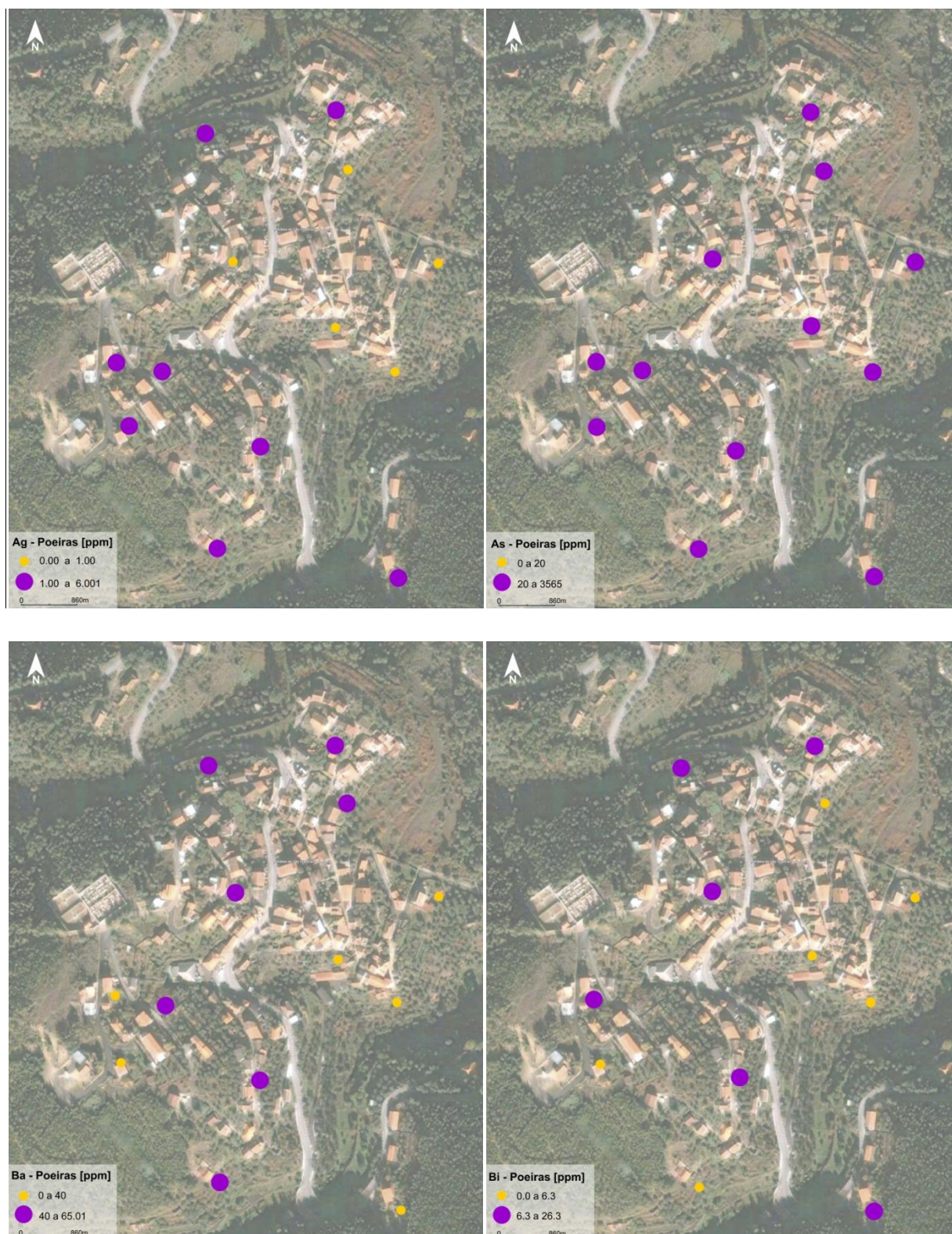


Figura 5.1 – Cartografia dos valores de Ag, As, Ba e Bi nas amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1}).

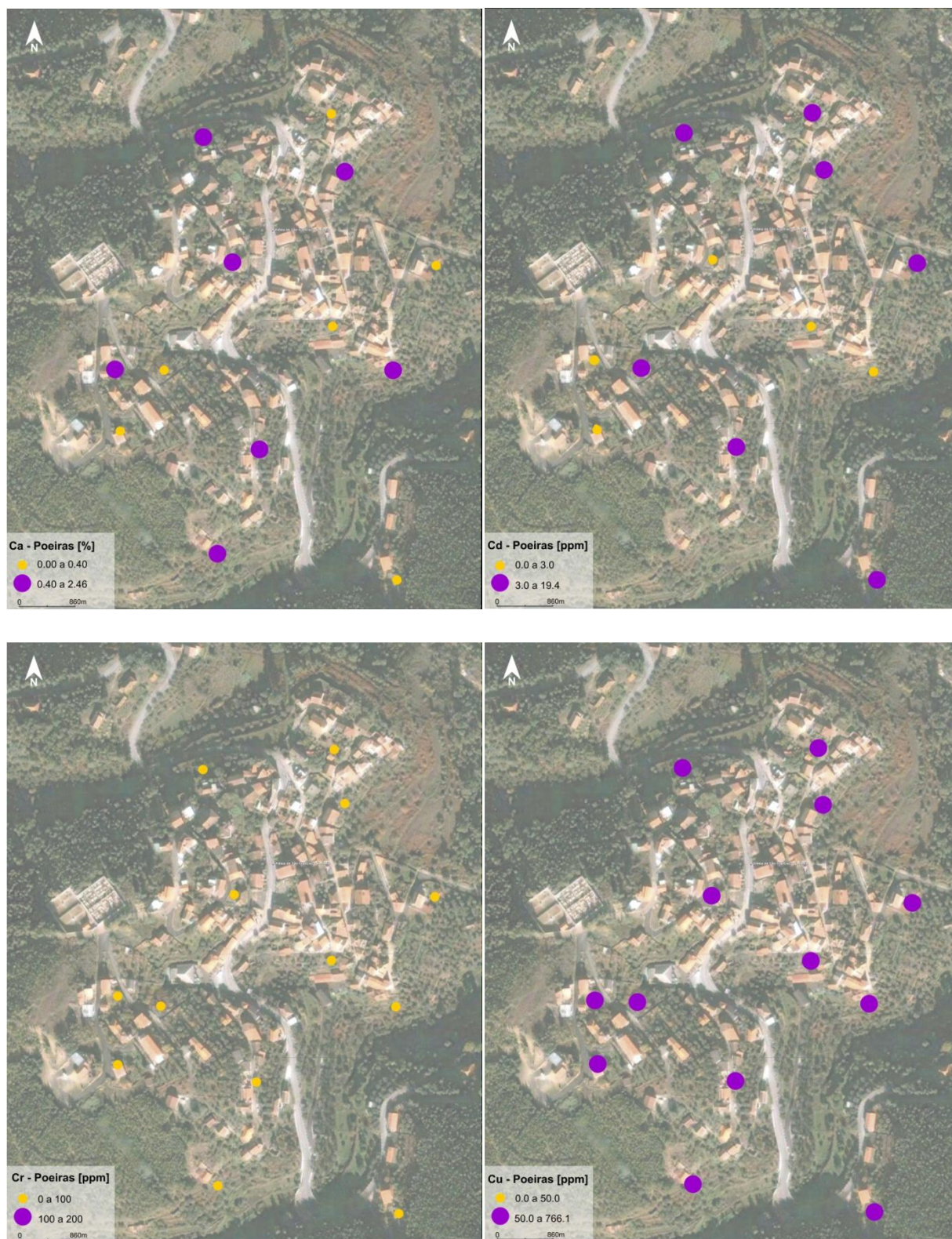


Figura 5.2 – Cartografia dos valores de Ca, Cd, Cr e Cu nas amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1} excepto para o Ca que é expresso em %)

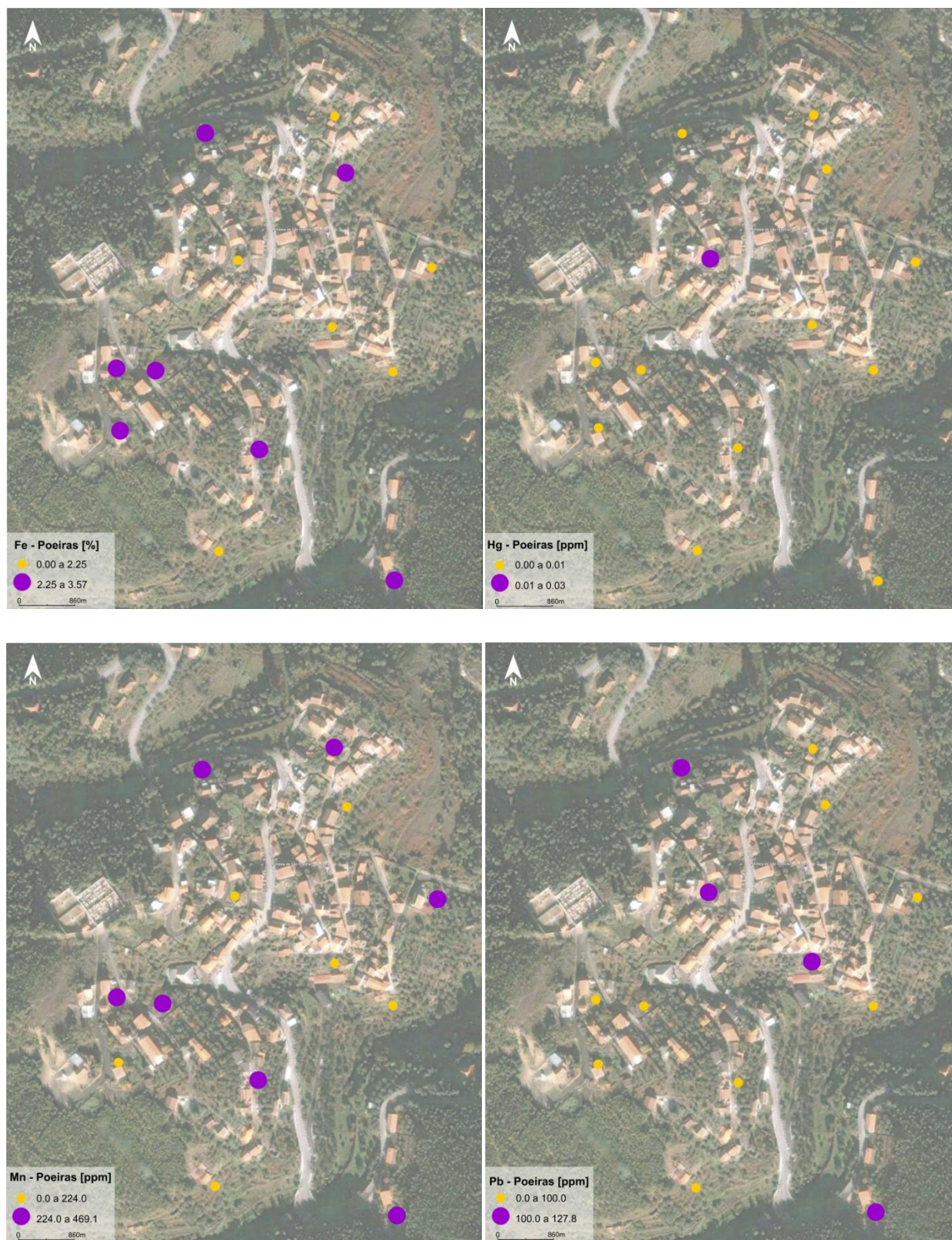


Figura 5.3 – Cartografia dos valores de Hg, Fe, Mn e Pb nas amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1})

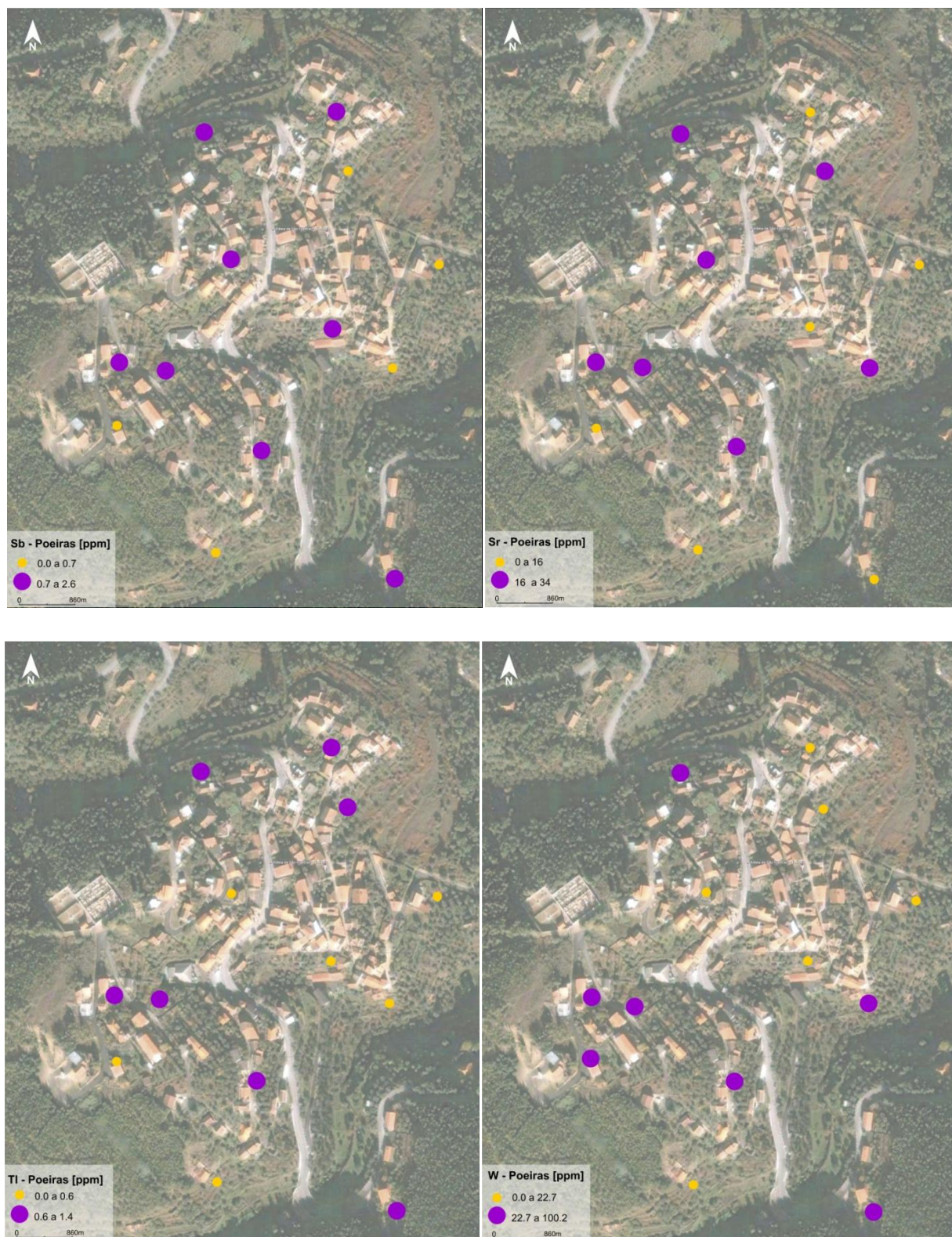


Figura 5.4 – Cartografia dos valores de Sb, Sr, TI e W nas amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco (valores expressos em mg kg^{-1})

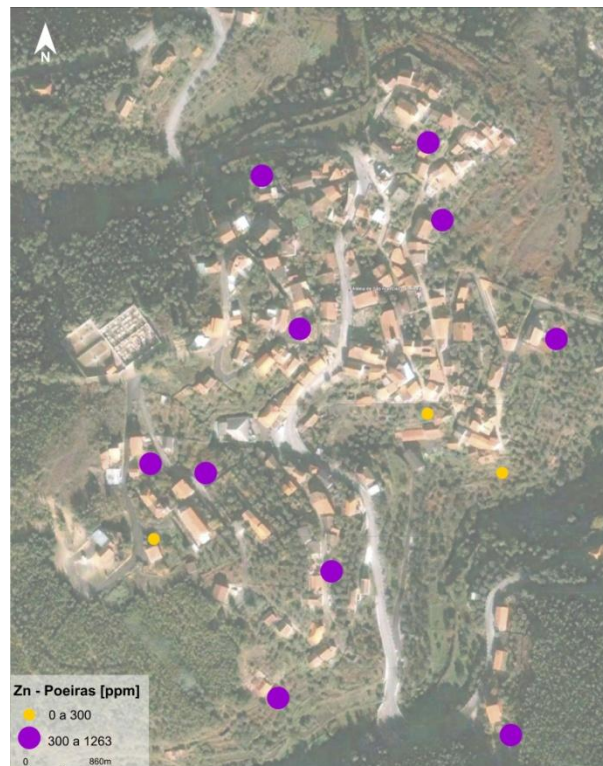


Figura 5.5 – Cartografia dos valores de Zn nas amostras de poeiras colhidas na aldeia de S. Francisco.

A cartografia pontual tem como objectivo mostrar a variação espacial das concentrações dos vários elementos ao longo da malha de amostragem, principalmente daqueles que apresentam um comportamento contaminante. Estes mapas foram elaborados no programa Surfer, versão 8.

Da apreciação global da distribuição dos teores “totais” dos elementos das amostras de poeiras e dos resultados da estatística descritiva podemos observar que:

- todos os elementos têm maior concentração nas zonas mais altas da aldeia, onde fica depositado grande parte do conteúdo das poeiras dispersas na zona (zona N e NW de São Francisco de Assis);
- a zona SE é a menos afectada;
o facto da aldeia de São Francisco de Assis se encontrar a uma cota inferior à cota da escombreira da Barroca Grande poderá favorecer essa deposição;
- os valores obtidos nas poeiras serão consequência da existência de um mecanismo de dispersão eólica.

De acordo com os resultados seria aconselhável a monitorização atenta das poeiras que são arrastadas pelos ventos da escombreira da Barroca Grande e a aplicação de uma forma de mitigação para evitar a sua deposição em zonas urbanas (como a aldeia de S. Francisco de Assis). Com efeito o As, pela sua toxicidade, pode ter efeitos crónicos na saúde que poderão ser locais ou sistémicos. O cancro no pulmão é considerado como o efeito mais crítico que advém da inalação de partículas de Arsénio (WHO, 2000). O Cd, presente na atmosfera e nos alimentos pode originar problemas renais graves. Por outro lado a dispersão de Pb existente nas poeiras poderá ser preocupante, especialmente para as crianças, principalmente devido às doenças hematológicas que se tornam frequentes quando os humanos se expõem a este elemento. (WHO, 2000).

5.3. Águas

A água é um recurso indispensável à vida e à grande maioria das actividades económicas, nomeadamente à agricultura e à indústria, tendo influência decisiva na qualidade de vida da população. Assim, a qualidade de uma água deverá ser avaliada de acordo com os fins a que se destina.

Uma água adequada para consumo humano deverá ser uma água sem cor, turvação, cheiro, sem contaminantes e com valores de pH, teores de cálcio e alcalinidade aceitáveis, assim como tem de estar desinfectada.

O aumento populacional, a explosão industrial e a contaminação das águas fez com que nos últimos 50 anos tenha havido uma drástica redução quantitativa e qualitativa da água potável. A situação tomou tais proporções, ao ponto de se afirmar que este tornar-se-á o principal factor limitante para o desenvolvimento sustentável em vários países ainda este século.

A aldeia de São Francisco de Assis é maioritariamente abastecida por água da rede. Na maioria dos casos essa água é também utilizada para rega das hortas. Na zona em estudo, optou-se por efectuar a colheita de amostras de água nas casas com poços de superfície (UW4, UW6, UW7) ou, também de linhas de água como foi o caso da amostra UW5 (colhida no Barroco). Para efeitos de comparação efectuou-se a colheita de duas amostras de água da rede de abastecimento público.

Quadro 5.5: Origem e parâmetros *in-situ* das águas analisadas em São Francisco de Assis.

	Origem	pH	T °C	Cond. μS cm ⁻¹	TDS mg L ⁻¹	Salin.	Eh mV	DO %	DO mg L ⁻¹
UW1	Rede Pública	6.7	18.8	139	68	0.06	192.0	44.5	3.82
UW4	Água de Poço	5.6	14.4	122	61	0.06	287.4	44.5	4.13
UW5	Água do Barroco	6.8	12.9	18	9	0.01	226.4	61.0	6.02
UW6	Água de Poço	6.1	15.7	35	14	0.02	187.3	54.7	5.21
UW7	Água de Poço	5.3	16.0	161	80	0.08	206.5	83.0	7.64
UW8	Rede Pública	6.7	19.2	73	37	0.03	155.5	65.7	5.65

O Quadro 5.5 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água em estudo. A análise dos resultados permite concluir que:

- A temperatura nas amostras oscilou entre 12.9 e 19.2 °C.
- Os valores mais baixos de pH foram registados nas amostras colhidas nos poços (UW4, UW6, UW7) apresentando um carácter ligeiramente ácido (valores paramétricos estabelecidos no Decº Lei 243/2001 – valores compreendidos entre 6.5 e 9.0).
- Os valores medidos de condutividade variam de 18 a 161 μS cm⁻¹ classificando-as como águas com mineralização muito débil (valores paramétricos estabelecidos no Decº Lei 243/2001 – valores até 2500 μS cm⁻¹).

O Quadro 5.6 apresenta as concentrações dos aniões e catiões maiores registadas nas amostras de água. Depois desta análise, efectuou-se uma comparação dos elementos das águas colhidas com os parâmetros aceitáveis pela lei portuguesa (Decº Lei nº 236/1998 de 1 de Agosto, Decº Lei nº 243/2001 de 5 de Setembro em http://www.inag.pt/inag2004/port/r_externas/ue/potavel/potavel.html, consultado em 20.11.2011) relativo à qualidade das águas próprias para consumo humano.

De acordo com os resultados, as águas apresentam valores dentro dos parâmetros estabelecidos para águas de rega e para águas de consumo humano.

Quadro 5.6: Concentrações em aniões e catiões maiores nas amostras de água de São Francisco de Assis.

Refª	Tipo de Amostra	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Mg	Ca
		mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
UW1	Rede Pública	2	2	1	49	6	0.3	2	6
UW4	Água de Poço	11	21	20	30	9	1.3	8	5
UW5	Água do Barroco	2	1	1	20	4	1.4	1	6
UW6	Água de Poço	2	4	5	20	7	0.7	4	3
UW7	Água de Poço	7	15	9	10	12	2.4	7	5
UW8	Rede Pública	2	2	1	39	6	0.4	2	6
Decº Lei 243/2001*		250	50	250	-	200	10**	30**	100**

* valores disponibilizados no Decº Lei 236/1998 para águas de consumo humano ; **valores disponibilizados no Decº Lei 236/1998 para águas de consumo humano.

A figura 5.6 apresenta a representação das amostras em estudo no diagrama de Piper. Da análise da figura podemos concluir que existem duas fácies hidroquímicas distintas: (a) as amostras de água de rede e a água do Barroco são do tipo bicarbonatadas cálcio-magnesianas; (b) as águas recolhidas em poços, apresentam uma fácies mais próxima do tipo cloretadas cálcio-magnesianas.

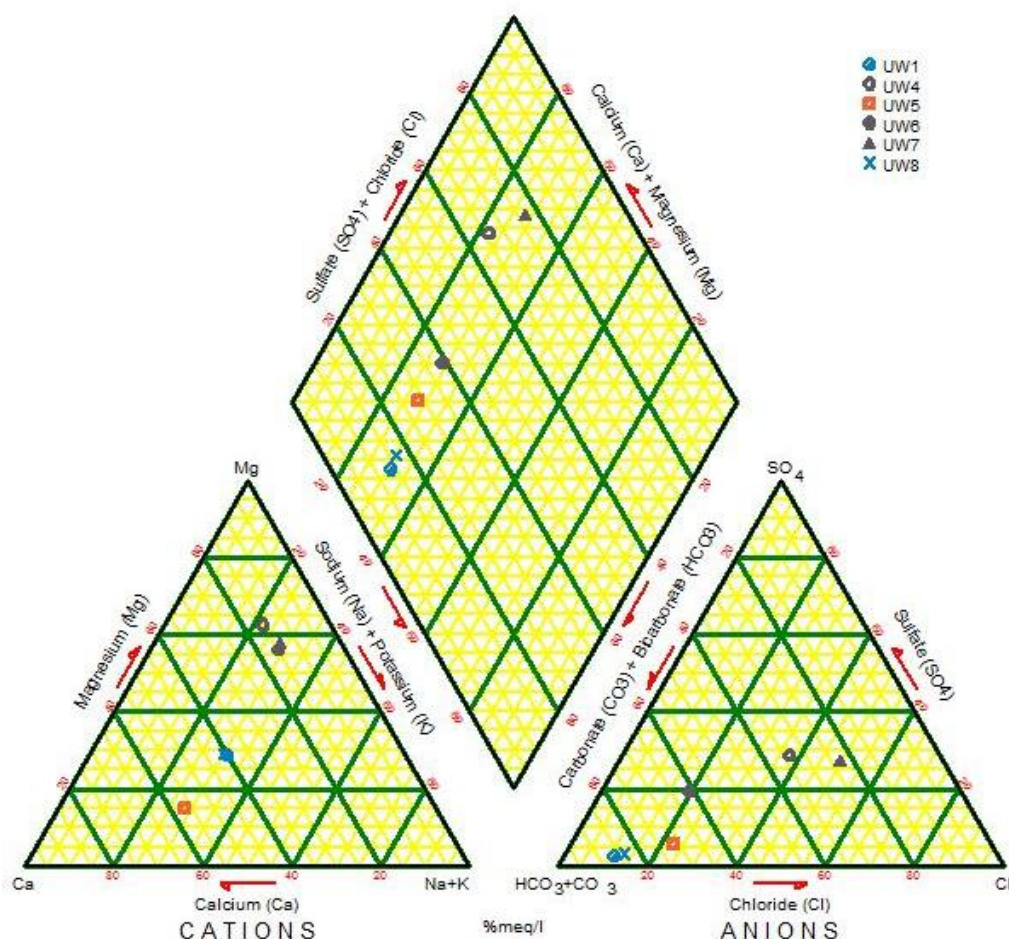


Figura 5.6: Representação das amostras de água colhidas em S. Francisco de Assis no diagrama de Piper.

A figura 5.7 apresenta a projecção das amostras em estudo no diagrama de Stiff de forma a identificar/confirmar as diferentes tipologias de água.

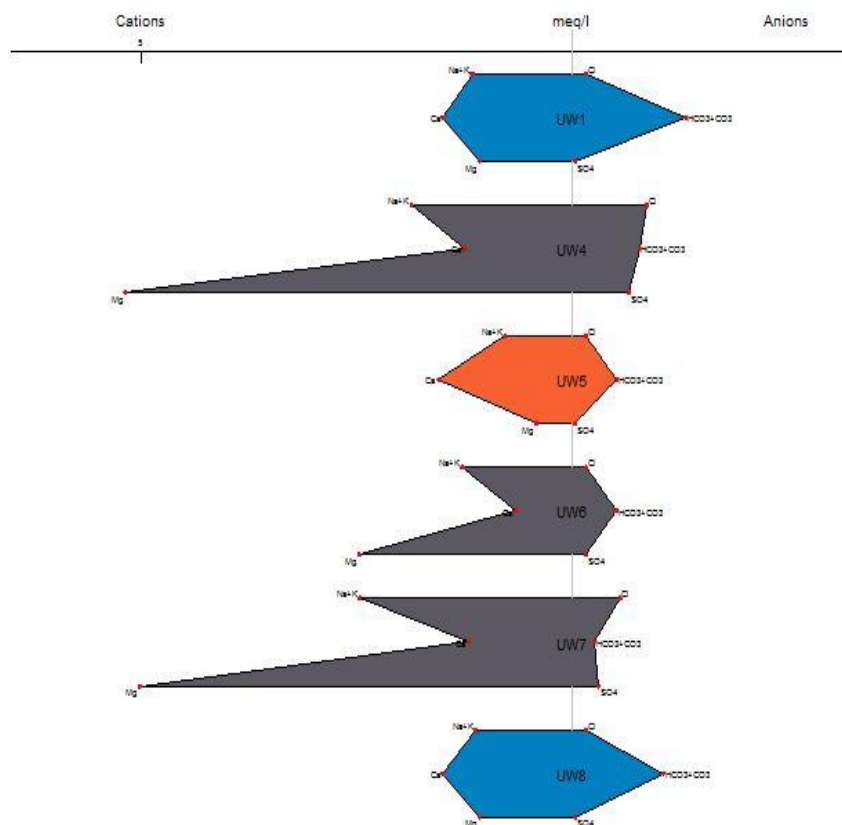


Figura 5.7: Representação das amostras de água colhidas em S. Francisco de Assis no diagrama de Stiff.

Da análise da figura observa-se também a existência de três tipos distintos: (a) existe uma semelhança entre as águas UW1 e UW8 (ambas da rede); as três amostras de água colhidas nos poços assemelham-se muito em termos de concentração de iões (apenas com aumento do magnésio); a água do Barroco apresenta algumas diferenças com um comportamento intermédio entre as da rede e de poço. O Quadro 5.7 apresenta as concentrações de As, B, Cd, Cu, Fe, Mn e Zn nas amostras de água.

Quadro 5.7: Concentrações de As, B, Cd, Cu, Mn, Zn nas amostras de águas de São Francisco de Assis e comparação com o Dec^o Lei 243/2001 de 8 de Setembro.

Ref ^a	Tipo de Amostra	Al	As	B	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
		µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹
UW1	Rede Pública	7	2.0	4.5	0.06	3.8	a.l.d	1.6	0.2	13.3
UW4	Água de Poço	51	1.5	5.0	0.10	10.3	28	5.7	1.4	66.0
UW5	Água do Barroco	24	7.7	4.5	a.l.d.	2.5	10	1.7	0.3	5.0
UW6	Água de Poço	139	7.8	4.5	0.36	7.3	180	15.6	23.1	319.3
UW7	Água de Poço	21	1.0	8.0	0.27	3.2	a.l.d.	8.4	0.2	39.9
UW8	Rede Pública	18	a.l.d.	4.5	0.14	4.2	111	66.4	1.9	4217.3
Dec ^o Lei 243/2001		200	10	1000.0	5.00	2.0	200	50.00	25	5000.0*

a.d.l. - abaixo do limite de detecção (As - 0.5 µg L⁻¹; B - 5 µg L⁻¹; Cd - 0.05 µg L⁻¹; Fe - 10 µg L⁻¹); Os elementos Ag, Au, Bi, Cr, Hg, Mo, Sb, Se, Sn, Ta, Ti, U, V, W e Zr apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método. *valores disponibilizados no Dec^o Lei 236/1998

Comparando os valores obtidos nas amostras recolhidas em São Francisco de Assis com os critérios de qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano do Dec^o Lei 236/1998 e Dec^o Lei 243/2001 é possível constatar que as amostras apresentam valores abaixo dos limites estabelecidos para os elementos As, B, Cd, Fe, Pb e Zn. No entanto constata-se que o Cu,

apresenta valores ligeiramente acima dos valores estabelecidos pelo Decreto-Lei 243/2001 para águas de consumo humano.

Por último, foi feita a especiação do As e Fe, de acordo com as metodologias discutidas anteriormente (Quadro 5.8). De acordo com os resultados do Quadro 5.8 podemos afirmar que o As se encontra na forma de As(V) e o Fe na forma de Fe(III). Sendo a toxicidade do As dependente do seu estado de oxidação e sabendo-se serem as formas reduzidas as mais tóxicas, foi importante constatar que o As presente nas águas de consumo público e de rega, para além de se encontrar dentro dos parâmetros recomendados pela legislação portuguesa se apresenta também na sua forma oxidada e consequentemente com menor grau de toxicidade.

Quadro 5.8: Resultados obtidos da especiação do As e do Fe.

Refª	Tipo de Amostra	As (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As (total) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fe (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fe (total) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
UW1	Rede Pública	<0,6	2.0	<15	9.0
UW4	Água de Poço	<0,6	1.5	<15	28.0
UW5	Água do Barroco	<0,6	7.7	<15	10.0
UW6	Água de Poço	<0,6	7.8	<15	180.0
UW7	Água de Poço	<0,6	1.0	<15	9.0
UW8	Rede Pública	<0,6	<0.5	1.7	111.0

5.4. Plantas (Vegetais)

A contaminação da biosfera com metais pesados devido a actividades industriais e domésticas cria sérios problemas à utilização de solos para agricultura com segurança.

As principais fontes de elementos traço nas plantas estão todas no meio onde crescem (ar, água, solo). Certos elementos traço são essenciais para o crescimento de uma planta, mas quando esta cresce em ambientes poluídos pode acumular metais em grandes concentrações, causando sério risco para a saúde humana quando o consumo é baseado nestes alimentos (Wenzel & Jackwer, 1999).

Níveis elevados de metais pesados nos solos poderão levar a uma acumulação nas plantas. A relação entre concentração nos solos e nas plantas depende de diferentes factores como a biodisponibilidade no solo dos metais, crescimento da planta, e distribuição dos metais pelas diferentes partes das plantas. Assim, a mobilidade dos elementos e consequente disponibilidade das plantas são muito importantes quando se procede ao estudo do efeito da contaminação dos solos na retenção de metais pelas plantas e efeitos fitotóxicos relacionados.

Tendo em consideração os teores elevados que foram registados nos solos de São Francisco de Assis assim como os valores elevados nas poeiras e o facto de a maioria dos habitantes mantem uma dieta baseada em produtos hortícolas da zona, tentou-se, a partir da análise de relação entre o teor observado no solo e o existente nas plantas, perceber se as plantas hortícolas incorporam os elementos do solo.

Para cada uma das amostras foi calculado o teor total tendo em consideração as diferentes componentes individualizadas de cada uma das plantas em estudo.

O Quadro 5.9 apresenta as concentrações distribuídas pelas diferentes componentes da espécie *Solanum tuberosum*, Sava (vulgo batateira), designadamente, tubérculo (T), folhas (F), caule (C) e raízes (R).

Quadro 5.9: Distribuição das concentrações pelas diferentes componentes da espécie *Solanum tubersum*, Sava (vulgo batateira).

		1				2					7	9				10	11			
		TN	TV	F	C	TN	TV	F	C	R	F	T	F	R	F	T	F	R		
Ag	µg kg ⁻¹	6	12	33	13	11	22	22	24	20	21	5	15	52	9	6	19	26		
Al	%	0.005	0.01	0.08	0.02	0.005	0.07	0.06	0.02	0.08	0.03	0.005	0.02	0.17	0.02	0.005	0.02	0.05		
As	mg kg ⁻¹	0.2	0.4	12.5	0.7	1.4	3.5	4.5	0.9	4.4	2.8	0.9	5.1	21.9	1.5	0.5	3.8	18		
B	mg kg ⁻¹	7	5	16	17	6	8	20	15	11	33	3	18	23	16	6	18	15		
Ba	mg kg ⁻¹	1.9	7.1	60.7	40	1.4	11.2	19.6	16	15	47.6	0.8	16.7	23.2	13.2	0.2	5	6.9		
Bi	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.15	0.005	0.005	0.08	0.08	0.005	0.06	0.005	0.04	0.06	0.21	0.005	0.005	0.07	0.16		
Ca	%	0.06	0.2	1.8	1.04	0.05	0.44	1.8	0.84	0.75	0.86	0.05	1.54	1.04	1.01	0.06	2.23	1.27		
Cd	mg kg ⁻¹	0.04	0.39	0.23	0.28	0.05	0.52	0.19	0.12	0.28	0.2	0.12	0.26	4.66	0.21	0.13	0.46	1.26		
Co	mg kg ⁻¹	0.13	0.21	0.74	0.35	0.07	1.07	0.44	0.38	0.32	0.14	0.07	0.21	0.74	0.11	0.08	0.37	0.62		
Cr	mg kg ⁻¹	1.6	2.2	13.7	2.1	1.4	7.3	7.2	1.9	3.5	2.8	2.5	3.4	14.9	1.6	1.7	3.1	2.8		
Cu	mg kg ⁻¹	9.58	9.78	15.59	9.24	7.84	12.25	15.31	13.79	11.79	19.56	9.92	16.09	27.71	16.99	8.41	12.25	19.96		
Fe	%	0.01	0.027	0.132	0.029	0.008	0.11	0.101	0.023	0.07	0.039	0.019	0.051	0.211	0.036	0.008	0.04	0.071		
Ga	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.2	0.005	0.005	0.2	0.2	0.005	0.2	0.1	0.005	0.005	0.4	0.005	0.005	0.005	0.1		
Hg	µg kg ⁻¹	0.005	0.005	19	21	0.005	8	16	0.005	29	4	2	15	692	20	3	18	119		
K	mg kg ⁻¹	2.44	1.48	3.9	7.72	2.25	1.51	5.39	6.51	2.69	4.11	2.53	5.79	3.86	6.63	2.71	6.61	3.72		
La	mg kg ⁻¹	0.02	0.38	0.58	0.11	0.02	0.38	0.38	0.09	0.35	0.17	0.07	0.13	1.09	0.13	0.02	0.15	0.43		
Mg	%	0.125	0.165	0.631	0.48	0.106	0.121	0.406	0.26	0.179	0.679	0.118	0.429	0.22	0.443	0.116	0.283	0.224		
Mn	mg kg ⁻¹	9	16	92	23	7	35	57	13	24	84	7	45	60	34	8	33	22		
Mo	mg kg ⁻¹	0.5	0.09	1.86	0.6	0.38	0.21	1.66	0.43	0.54	0.48	0.51	2.28	1.04	2.13	0.33	1.38	0.54		
Na	%	0.005	0.011	0.009	0.007	0.004	0.023	0.008	0.013	0.018	0.01	0.003	0.007	0.027	0.006	0.003	0.017	0.055		
Ni	mg kg ⁻¹	0.1	1	4	0.6	0.4	3	2.2	0.5	0.9	1.3	0.2	1.1	2.8	0.5	0.3	1.1	1.1		
P	%	0.384	0.197	0.392	0.407	0.362	0.381	0.525	0.539	0.565	0.505	0.244	0.574	0.433	0.724	0.411	0.459	0.405		
Pb	mg kg ⁻¹	1.49	1.95	3.6	1.45	0.46	3.25	3.68	1.74	3.08	1.59	0.17	0.69	3.13	0.17	0.06	0.74	1.08		
S	%	0.04	0.005	0.29	0.09	0.11	0.19	0.33	0.16	0.15	0.29	0.16	0.41	0.2	0.41	0.14	0.35	0.2		
Sb	mg kg ⁻¹	0.005	0.05	0.14	0.02	0.04	0.09	0.08	0.06	0.06	0.05	0.005	0.04	0.23	0.03	0.005	0.04	0.08		
Sc	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.2	0.005	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.005	0.005	0.1	0.005	0.2	0.005	0.005		
Se	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.3	0.005	0.2	0.1	0.2	0.4	0.4	0.4	0.2	0.9	0.5	0.9	0.4	0.1	0.8		
Sr	mg kg ⁻¹	2	8.2	44.4	35.7	2.2	18.2	42.8	33.4	34.6	38.7	2.1	37.3	44.7	23	1.4	31.9	29.1		
Te	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.03	0.005	0.005		
Th	mg kg ⁻¹	0.005	0.01	0.05	0.01	0.005	0.07	0.09	0.02	0.06	0.04	0.02	0.04	0.18	0.03	0.005	0.03	0.07		
Ti	mg kg ⁻¹	16	11	39	20	15	32	39	26	35	30	10	25	48	27	14	20	21		
Tl	mg kg ⁻¹	0.04	0.05	0.04	0.05	0.005	0.05	0.03	0.04	0.03	0.04	0.005	0.005	0.05	0.005	0.005	0.005	0.04		
U	mg kg ⁻¹	0.005	0.02	0.1	0.02	0.005	0.12	0.07	0.005	0.06	0.04	0.02	0.02	0.18	0.02	0.005	0.03	0.07		
V	mg kg ⁻¹	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	4	0.005	0.005	0.005	2		
W	mg kg ⁻¹	0.7	0.5	8.4	2	0.2	1.6	3.4	0.3	1.5	0.5	0.3	2.4	4.6	0.6	0.2	2.1	3.9		
Zn	mg kg ⁻¹	22.2	26.6	59.6	149.8	17.4	53	41.5	87.7	49.3	63.9	24.1	43.6	91.6	58.7	29.9	35.7	73.1		

Tubérculo novo (TN), Tubérculo velho (TV), folhas (F), caule (C) e raízes (R)

Analisando mais em particular os dados das concentrações tendo em consideração as diferentes componentes verifica-se que no caso da *Solanum tubersum*, Sava (vulgo batateira) a maioria dos elementos têm tendência para apresentar as concentrações mais elevadas nas folhas e/ou nas raízes.

O Quadro 5.10 apresenta as concentrações distribuídas pelas diferentes componentes da espécie *Brassica oleracea* L. (vulgo couve), designadamente, tubérculo (T), folhas (F), caule (C) e raízes (R). No caso desta espécie a maioria dos elementos apresenta concentrações mais elevadas nas raízes. São excepção os elementos B, Ba, Mg, Mo, S, Sr e W que apresentam os valores mais elevados nas folhas. À semelhança da espécie (vulgo batateira) os valores apresentados no Quadro 5.11 para a espécie *Brassica oleracea* L. (vulgo couve) indicam que as concentrações totais estão abaixo ou dentro dos intervalos apresentados em termos de toxicidade. São excepção os valores obtidos para os elementos Ag, Al, Fe e V.

Quadro 5.10: Distribuição das concentrações pelas diferentes componentes da Brassica olerácea L. (vulgo couve).

	3			4			5			7			8			12			13			14		
	F	C	R	F	C	R	F	C	R	F	C	R	F	C	R	F	C	R	F	C	R	F	C	R
Ag	4	4	16	5	5	77	7	11	38	8	5	15	5	9	49	5	40	11	9	17	6	6	6	6
Al	0.005	0.005	0.11	0.02	0.005	0.53	0.01	0.005	1.12	0.02	0.005	0.05	0.005	0.005	0.39	0.005	0.08	0.005	0.005	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005
As	0.9	0.3	52.3	1.7	0.4	31.7	2.9	0.7	21.6	0.8	0.2	1.6	1.2	0.4	22.5	0.2	3.6	1.9	1.3	8.8	1.3	0.4	1.3	0.4
B	34	14	10	25	11	10	33	16	7	23	19	16	21	22	11	34	14	28	14	9	49	13	49	13
Ba	84.7	35.1	41	15.7	10.6	49.7	14.7	23.1	62.1	57	30.7	34.6	23.5	19.9	24.7	53.6	46.1	37.6	16.6	13.5	10.4	7.4	10.4	7.4
Bi	0.005	0.005	1.58	0.005	0.04	0.53	0.005	0.05	0.44	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.28	0.005	0.09	0.005	0.005	0.06	0.005	0.005	0.005	0.005
Ca	3.52	0.57	0.38	1.98	0.41	0.52	1.45	0.5	0.35	2.65	0.71	0.51	3.71	1.16	0.6	4.09	0.73	4.02	0.95	0.46	2.91	0.52	2.91	0.52
Cd	0.07	0.09	0.12	0.25	0.27	0.56	0.28	0.21	0.32	0.16	0.14	0.32	0.35	0.16	0.34	0.08	0.7	0.43	0.39	0.34	0.06	0.06	0.06	0.06
Co	0.08	0.1	0.7	0.14	0.18	6.79	0.7	0.82	8.16	0.12	0.11	0.23	0.19	0.22	2.94	0.1	0.47	0.15	0.08	0.37	0.12	0.08	0.12	0.08
Cr	1.6	1.3	4.7	3.2	1.1	37.9	1.7	2.4	243.5	3.7	2	3.2	1.8	1.9	96.6	2.6	5.9	2.1	1.6	2.2	2.8	1.5	2.8	1.5
Cu	5.73	4.1	12.32	7.69	3.77	39	5.47	4.48	42.59	4.57	4.07	20.57	3.66	4.18	28.78	3.73	10.37	5.37	3.58	8.78	4.75	2.46	4.75	2.46
Fe	0.015	0.006	0.136	0.026	0.008	0.84	0.016	0.013	1.411	0.02	0.008	0.043	0.014	0.006	0.797	0.034	0.067	0.02	0.007	0.064	0.017	0.007	0.017	0.007
Ga	0.005	0.005	0.3	0.005	0.005	1.3	0.005	0.005	3.8	0.005	0.005	0.1	0.005	0.005	1.3	0.005	0.2	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Hg	11	10	14	10	38	23	5	1	28	6	8	19	3	2	180	12	111	15	15	61	9	27	9	27
K	3.14	3.35	2.14	3.55	2.16	1.38	3.36	2.56	1.07	3.98	4.6	2.25	2.5	3.32	1.74	2.97	2.24	3.62	4.19	2.42	4.3	1.74	4.3	1.74
La	0.04	0.02	0.52	0.07	0.04	4.12	0.4	0.12	8.38	0.05	0.02	0.21	1.55	0.14	4.3	0.02	0.52	0.06	0.03	0.31	0.03	0.05	0.03	0.05
Mg	0.183	0.245	0.209	0.343	0.173	0.274	0.317	0.368	0.365	0.613	0.348	0.206	0.25	0.27	0.236	0.549	0.234	0.429	0.424	0.255	0.247	0.218	0.247	0.218
Mn	32	8	21	45	11	586	108	44	253	39	18	39	65	25	115	77	63	36	13	34	27	14	27	14
Mo	2.49	0.32	0.25	2.75	0.08	0.51	0.98	0.36	0.4	3.48	1.75	2.97	1.22	1.22	0.74	1.39	0.37	2.78	1.01	0.76	5.41	0.38	5.41	0.38
Na	0.019	0.105	0.036	0.011	0.049	0.03	0.141	0.203	0.083	0.124	0.127	0.058	0.01	0.02	0.017	0.01	0.031	0.662	0.485	0.259	0.014	0.029	0.014	0.029
Ni	0.8	0.6	1.6	1.7	0.9	15.7	3.4	1.5	70.6	1	0.6	0.9	1.7	1.8	26.9	0.5	1.6	0.6	0.4	0.6	0.6	0.005	0.6	0.005
P	0.538	0.476	0.538	0.486	0.454	0.377	0.734	0.69	0.434	0.522	0.575	0.739	0.366	0.494	0.51	0.695	0.461	0.444	0.479	0.509	0.605	0.343	0.605	0.343
Pb	0.36	0.28	7.09	0.48	0.32	9.1	0.32	0.26	11.43	1.46	0.32	1.79	0.3	0.44	7.99	0.1	4.09	0.4	0.14	0.86	0.13	0.23	0.13	0.23
S	1.17	0.38	0.46	0.93	0.21	0.41	0.59	0.32	0.23	2.21	0.85	0.56	1.28	1.07	0.61	0.42	0.37	2.19	0.66	0.36	0.81	0.19	0.81	0.19
Sb	0.03	0.005	0.08	0.005	0.005	0.26	0.03	0.005	0.19	0.005	0.04	0.03	0.04	0.03	0.25	0.02	0.06	0.04	0.03	0.005	0.02	0.02	0.02	0.02
Sc	0.1	0.005	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1	1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.005	0.1	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	0.1
Se	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.4	0.6	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.6	0.1	0.1	0.3	0.005	0.1	0.005	0.1
Sr	69.1	25.8	19.5	54.2	26.2	31.7	35.2	32	20.9	111.8	49.5	33.9	80.1	44.9	31	110.1	32.9	112.8	47.1	26.7	77.6	36.7	77.6	36.7
Te	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Th	0.005	0.005	0.03	0.02	0.005	0.09	0.005	0.005	0.32	0.01	0.005	0.04	0.005	0.005	0.04	0.005	0.07	0.005	0.005	0.04	0.005	0.005	0.005	0.005
Ti	24	21	35	24	19	73	32	30	363	24	23	40	16	21	33	24	25	16	16	26	20	11	20	11
Tl	1.86	0.08	0.18	1.75	0.13	0.2	2.36	0.19	0.27	0.54	0.12	0.1	4.48	0.37	0.32	1.42	0.14	3.5	0.14	0.14	2.78	0.12	2.78	0.12
U	0.005	0.005	0.14	0.01	0.005	1.05	0.005	0.005	1.19	0.02	0.005	0.21	0.005	0.005	0.47	0.005	0.04	0.005	0.005	0.04	0.005	0.005	0.005	0.005
V	0.005	0.005	2	0.005	0.005	11	0.005	0.005	2.7	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	11	0.005	3	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
W	1.9	0.2	1	1.5	0.1	6.9	1.2	0.3	9.6	0.5	0.1	0.2	0.5	0.005	6.4	9.7	2.6	1.4	0.2	0.6	9.5	0.9	9.5	0.9
Zn	43.2	71.2	80.7	76.4	236.5	198.7	115.4	106	131.5	51.8	45.6	62.1	96.5	55.1	236.6	68.7	86.3	25.3	28.5	139.1	32.7	44.6	32.7	44.6

Folhas (F), caule (C) e raízes (R)

O Quadro 5.11 apresenta a função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns dos elementos vestigiais importantes.

Quadro 5.11: Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-vestigiais importantes (extraído de Guimarães Guilherme et al., 2005)

Elemento	Função Biológica	Toxicidade relativa ⁽¹⁾		Classif. Risco ⁽³⁾	
		Plantas ⁽²⁾	Mamíferos	2001	2003
Ag	Nenhuma conhecida.	A (5-10)	A	207	218
Al	Pode ativar a desidrogenase succínica	M (50-200)	B	186	194
As	Nenhuma conhecida em animais. Constituinte de fosfolípidios em algas e fungos	MA (5-20)	A	1	1
B	Essencial para as plantas. Constituinte do fosfogluconato.	M (50-200)	B	-	-
Ba	Nenhuma conhecida.	B (500)	A (forma solúvel)	102	110
Be	Nenhuma conhecida	MA (10-50)	A	38	38
Cd	Nenhuma conhecida	MA (5-30)	A (acumulativo)	7	7
Co	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N ₂ .	MA (15-50)	M	49	49
Cr	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos	MA (5-30)	Cr ⁶⁺ - A;	18	17
			Cr ³⁺ - M	76	76
Cu	Essencial para todos os organismos. Co-fator em enzimas redox e no transporte de O ₂ .	MA (20-100)	M	129	141
Fe	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas e proteínas heme.	B (> 1.000)	B	-	-
Mn	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese	BM (300-500)	M	138	131
Mo	Essencial para quase todos os organismos. Co-fator enzimático na fixação de N ₂ e na redução do NO ₃ .	M (10-50)	M	-	-
Ni	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M	53	51
Pb	Nenhuma conhecida.	M (30-300)	A (acumulativo)	2	2
Sb	Nenhuma conhecida.	M (150)	A	222	230
Se	Essencial para mamíferos e algumas plantas	MA (5-30)	A	144	147
Tl	Nenhuma conhecida.	MA (20)	A	-	-
V	Requerido pelas algas verdes. Parece estar envolvido na fixação de N ₂ . Constituinte da porfirina e da proteína heme.	A (5-10)	A	197	203
Zn	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas.	BM (100-400)	BM	73	73

(1) Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A). (2) Números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica toxicidade em plantas que não são nem altamente sensíveis nem tolerantes. (3) Elementos não classificados não se enquadram na lista de 275 poluentes prioritários (www.atsdr.cdc.gov/clist.html#list).

Fonte: dados referentes à função biológica e toxicidade para plantas e animais compilados de McBride (1994); dados referentes à classificação de risco à saúde humana provenientes de levantamento de risco realizado bianualmente por USEPA e ATSDR (ATSDR, 2003).

As figuras 5.8 a 5.13 representam a relação entre o teor total de um dado elemento no solo e o teor desse mesmo elemento na planta. Não foram representados os dados relativos à nabiça, fava e limão visto que apenas foi colhida uma amostra de cada espécie.

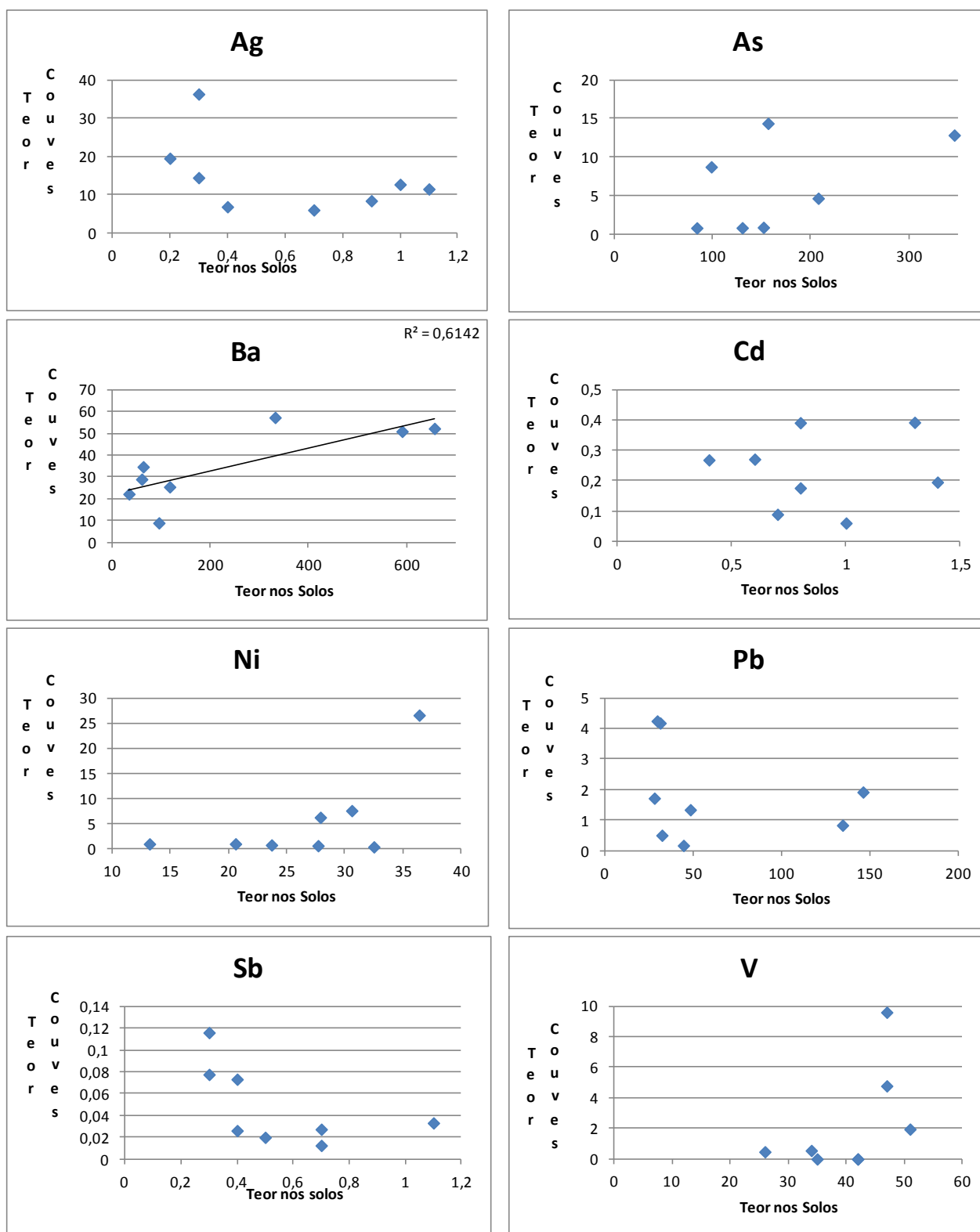


Figura 5.8: Relação entre as concentrações de Ag, As, Ba, Cd, Ni, Pb, Sb e V (elementos tóxicos) nas amostras de Brassica oleracea L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

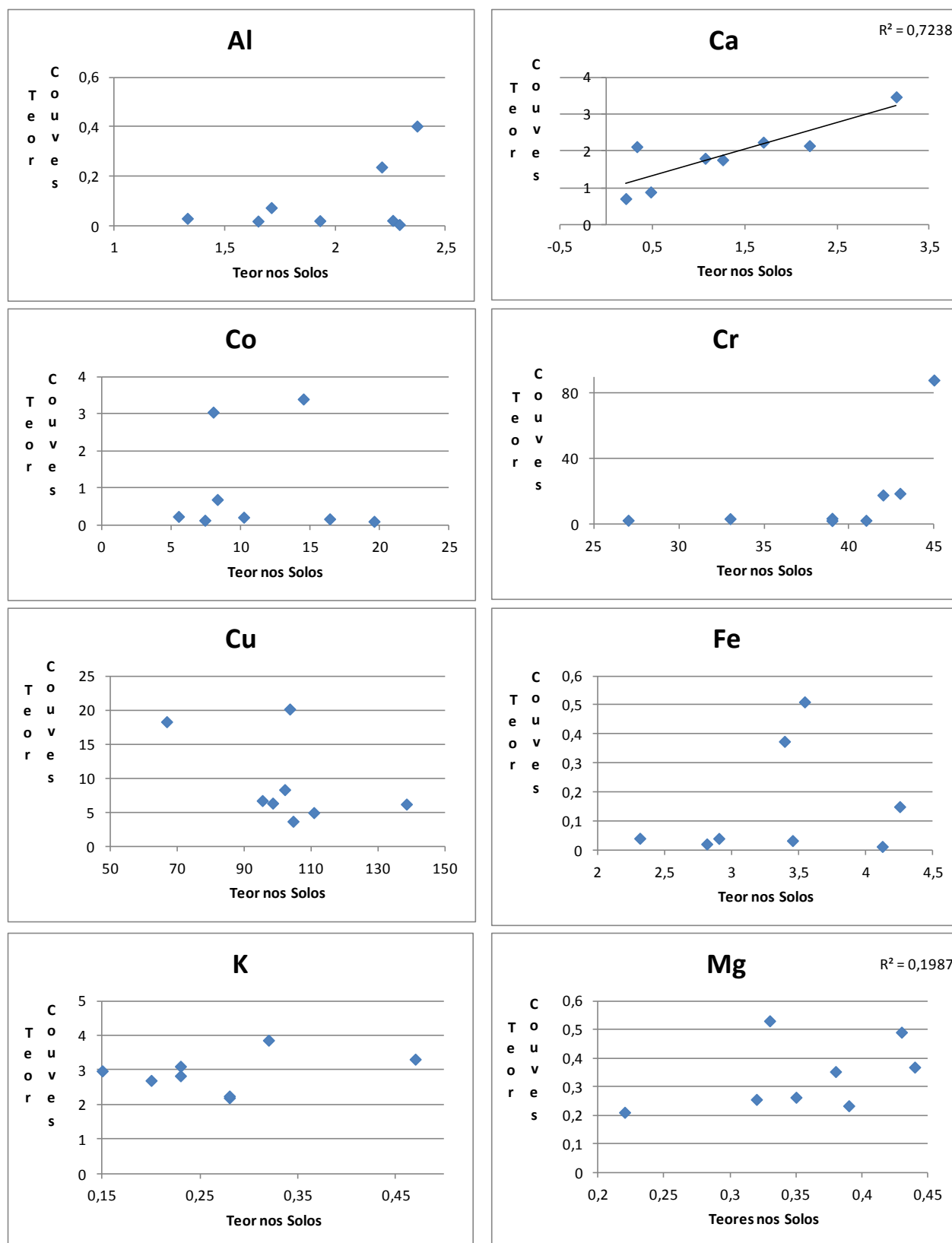


Figura 5.9: Relação entre as concentrações de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K e Mg (elementos essenciais) nas amostras de *Brassica oleracea* L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

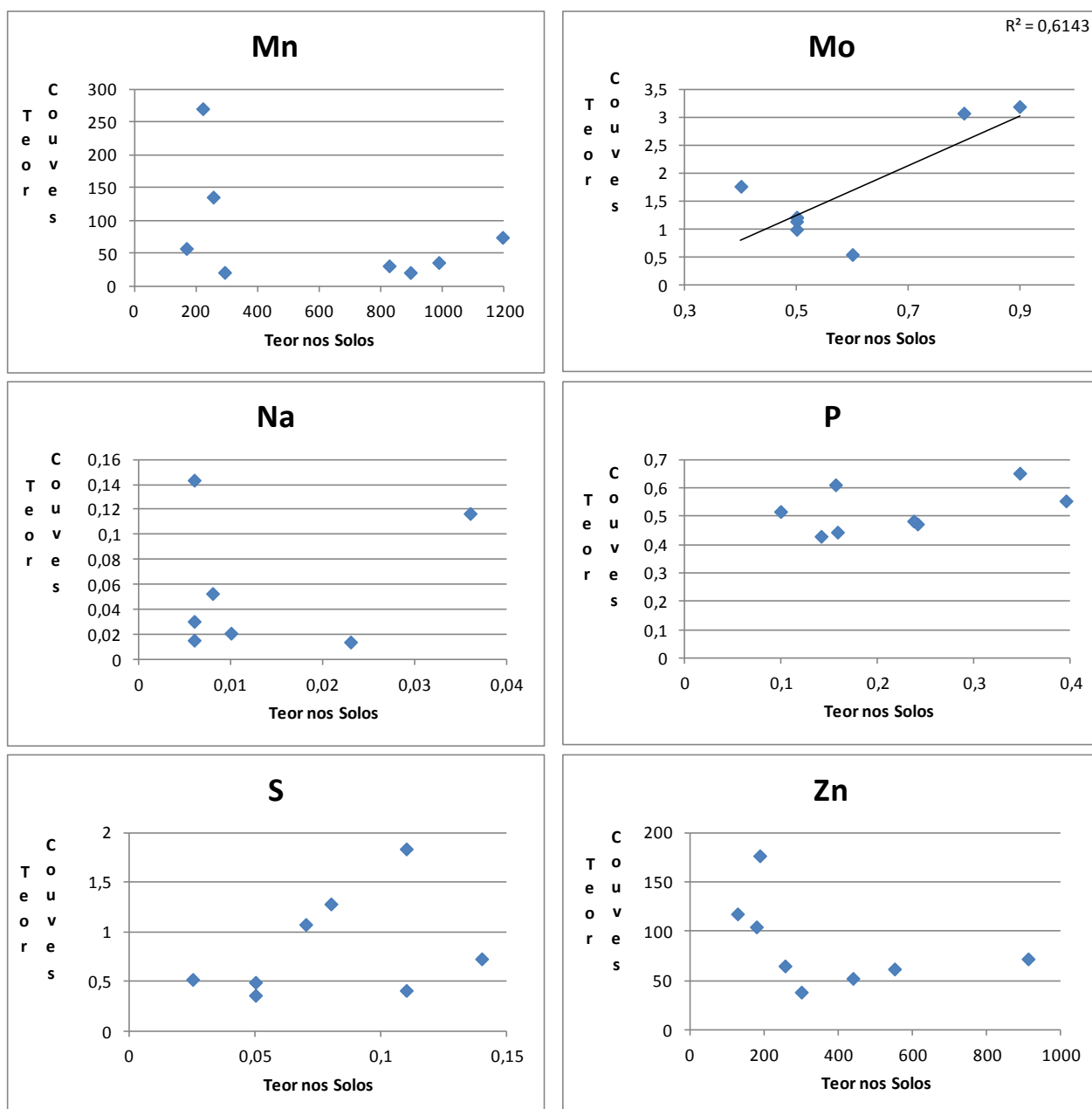


Figura 5.10: Relação entre as concentrações de Mn, Mo, Na, P, S e Zn (elementos essenciais) nas amostras de Brassica oleracea L. (vulgo couves) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

Tendo em consideração os valores apresentados no Quadro 5.10 podemos constatar que as concentrações totais estão abaixo ou dentro dos intervalos apresentados em termos de toxicidade. São excepção os valores obtidos para os elementos Ag, Al, Cr, Fe e V.

Da análise das figuras 5.8 a 5.10 verifica-se que, no caso da espécie Brassica oleracea L. (vulgo couve), existe uma relação linear positiva entre as concentrações de Ba, Ca e Mo nos solos e as concentrações dos mesmos elementos na espécie em estudo.

No caso da espécie Solanum tuberosum, Sava (vulgo batateira), e de acordo com os resultados obtidos (Figuras 5.11 a 5.13), existe uma relação linear positiva entre o aumento das concentrações de Ba, Cu, Cd e Sb nos solos e na batateira observando-se uma tendência contrária para o Fe e Ni.

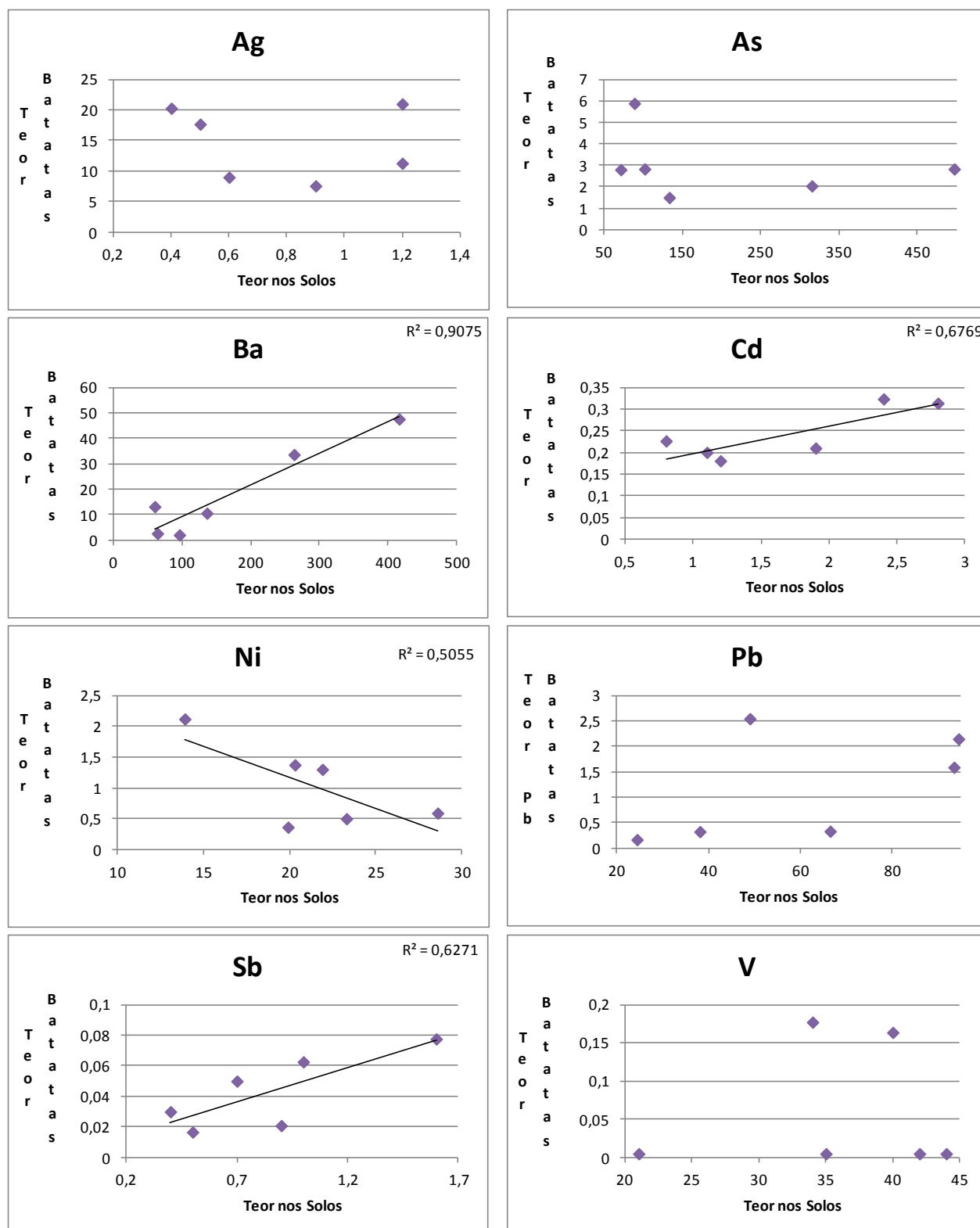


Figura 5.11: Relação entre as concentrações de Ag, As, Ba, Cd, Ni, Pb, Sb e V (elementos tóxicos) nas amostras de Solanum tuberosum, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

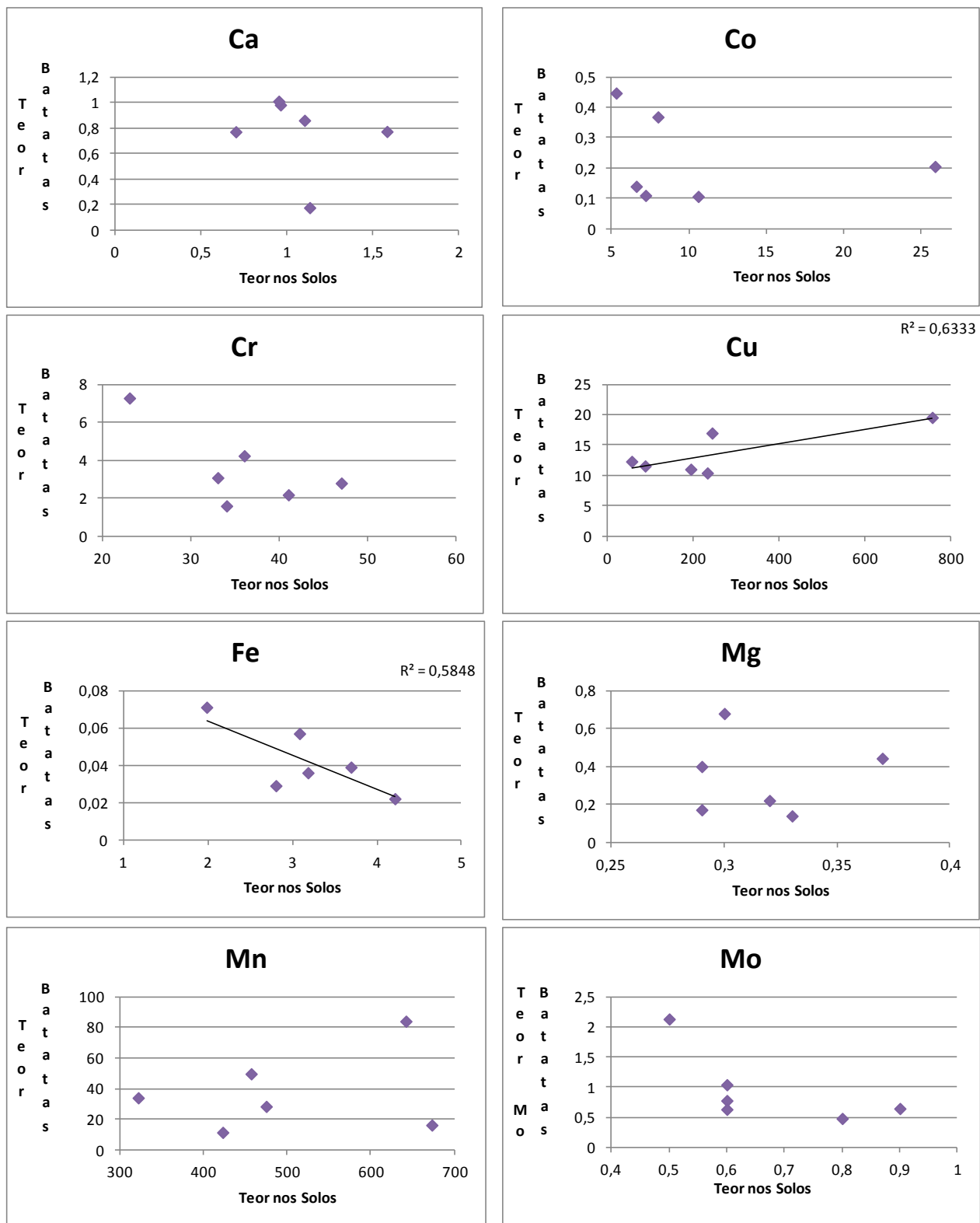


Figura 5.12: Relação entre as concentrações de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Mo (elementos essenciais) nas amostras de Solanum tuberosum, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

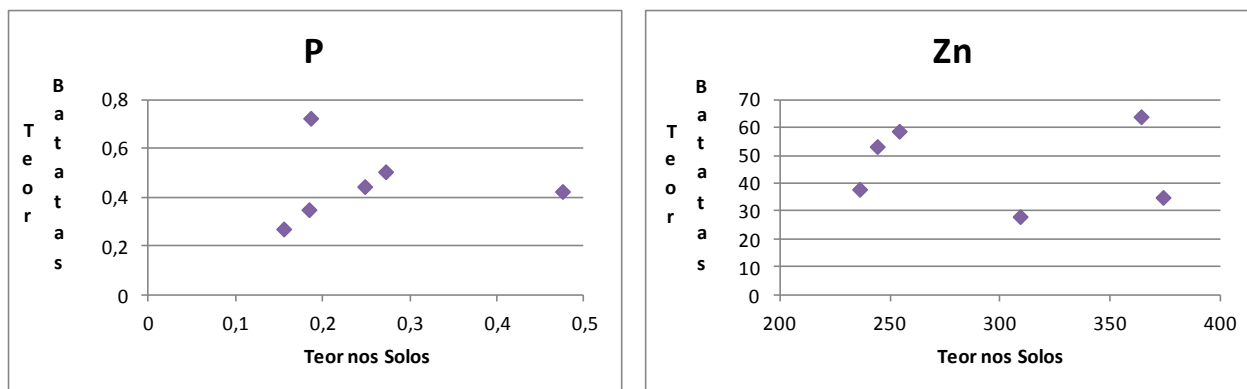


Figura 5.13: Relação entre as concentrações de P e Zn (elementos essenciais) nas amostras de *Solanum tubersum*, Sava (vulgo batateira) e as concentrações dos mesmos elementos nos solos colhidas no mesmo local.

6. Conclusão

O intuito deste estudo passou pela aprendizagem da metodologia a adoptar num estudo de Geoquímica Ambiental englobando várias etapas como a amostragem, a análise de laboratório e a interpretação de resultados. O estudo tinha como objectivo principal permitir a obtenção de informação relevante para o estabelecimento, em estudos futuros, da relação entre a geologia, ambiente e saúde

A área em estudo, a envolvente da aldeia de S. Francisco de Assis, encontra-se sob influência da actividade mineira da mina da Panasqueira, e mais em particular da escombreira da Barroca Grande. Neste estudo colheram-se e analisaram-se amostras de águas, poeiras, solos e plantas com o objectivo de avaliar o impacto nos diferentes meios amostrais e de perceber qual ou quais as vias de mobilização mais importantes.

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que os solos da zona envolvente de São Francisco de Assis apresentam concentrações acima dos valores de referência, sendo o As o elemento mais problemático. Os dados apontam também para a existência de uma forte relação com outros elementos, em particular, com o W, Cu.

É de notar que na aldeia de S. Francisco de Assis, os habitantes dependem em grande parte do cultivo de hortas, e que a influência de teores altos de metais nos solos poderá ter impactes locais a nível de saúde.

Das análises às amostras de águas de poços, da ribeira do Barroco e da rede de abastecimento público, conclui-se que não há presença de elementos vestigiais em concentrações superiores aos valores de referência.

Já nas amostras de poeiras, foi possível constatar que os teores de metais presentes são mais altos que os valores de referência estabelecidos na literatura, e que a causa provável para a obtenção destes valores se deve à dispersão eólica proveniente das escombreiras. Neste caso em particular devem ser desencadeadas acções mitigadoras para minimizar a dispersão eólica.

As análises das amostras das plantas permitiram concluir que no caso da batateira existe uma acumulação preferencial nas folhas e caules enquanto nas couves a maioria dos elementos tem uma acumulação preferencial nas raízes. No entanto verifica-se, no último caso, que alguns elementos tais como B, Ba, Mg, Mo, S, Sr e W têm uma acumulação preferencial nas folhas. Este aspecto necessita de um estudo mais aprofundado pelo que se sugere um aumento do número de amostras analisadas, para que seja possível inferir como se processa a transferência de metais a partir do solo até às diversas partes das plantas e se compreenda a sua biodisponibilidade.

Tendo em conta que na zona a preocupação relativamente a uma maior concentração de metais se prende não só com a questão ambiental mas também com a saúde humana devido à presença de núcleos urbanos nas imediações da área mineira é do interesse geral que se continue a aprofundar o estudo em questão.

6.1. Modelo conceptual da zona

O modelo conceptual que se apresenta consiste num esquema onde estão descritas as relações entre os diferentes componentes de uma cadeia de riscos, sendo eles: fontes potenciais de contaminação, vias de exposição e receptores. Este modelo pretende integrar a informação obtida neste trabalho após a recolha e análise das amostras de solos, poeiras, águas e vegetais quer na aldeia de São Francisco de

Assis quer na sua envolvente. O Quadro apresenta um resumo dos principais aspectos do modelo conceptual.

Aspectos	Descrição	Observações
Características do meio físico	Uso futuro do solo	Na envolvente para cultivo, na zona para mineralização
	Litologia	Mineralizações de Sn-W associadas a granitos intrusivos e xistos de baixo grau metamórfico
	Direcção do fluxo subterrâneo	Para sul, em direcção ao rio Zêzere
	Presença de captação de águas subterrâneas	Várias na aldeia de S. Francisco de Assis
	Presença de linhas de água superficiais	Várias, sendo as principais a Ribeira de Casinhas e rio Zêzere
Fontes potenciais de Contaminação	Zona de paragénese rica em metais	Parâmetros de contaminação analisados: elementos nos solos, plantas e águas
	Zona de exploração mineira	
	Pontos de utilização de substâncias perigosas	
	Resíduos do tratamento mineral na Ribeira de Casinhas	
	Resíduos de actividades históricas	
	Barragens de lamas	Problemas de impermeabilização
	Escombreyas ao ar livre e poeiras	Cobertura ou enterro das escombreyas
	Águas contendo substâncias perigosas dissolvidas	Monitorização
	Focos nos solos de substâncias perigosas	Identificação dos principais problemas associados ao manuseamento destas substâncias
Identificação das vias de exposição, mobilização e receptores	Vias de mobilização	Transporte de contaminante com a direcção do fluxo da água; Lixiviação do solo e águas; Transporte com o vento;
	Pontos de exposição	Inalação de poeiras; cultivo em solos contaminados
	Receptores actuais e futuros	Na mina: trabalhadores na instalação; Na envolvente; todos os residentes da área e trabalhadores por períodos curtos de tempo

7. Bibliografia

- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Control. 2003 CERCLA priority list of hazardous substances. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>.
- Ávila PF., 2007. Contaminação de solos por metais pesados: Implicações no ambiente e saúde. Remediação de solos - Tecnologias e aplicações práticas. Instituto Politécnico do Porto e ISEP.
- Ávila PF., Silva EF., Farinha JA., 2008a. Geochemical distribution and behaviour of arsenic in the vicinity of the active Sn-W Panasqueira mina, Central Portugal. International workshop-Geochemistry of arsenic. Universidade do Porto-Faculdade de Ciências do Departamento de Geologia. Porto.
- Ávila PF., Silva EF., Salgueiro AR., Farinha JA., 2008b. Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the Panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding Environment. *Mine Water Environ.* 27, 210-224. DOI-10.1007/s10230-008-0046-4
- Barriga FJAS., 2001. Recursos minerais em Portugal: Situação e Perspectivas. Departamento de Geologia CREMINER, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa: Edifício C2, Piso 5, Campo Grande, Lisboa.
- Barroqueiro MLG., 2005. O Declínio de Centros Mineiros Tradicionais no Contexto de uma Geografia Industrial em Mudança. As Minas de Aljustrel e da Panasqueira. Dissertação de Mestrado em Geografia Humana e Planeamento Regional e Local apresentada à Faculdade de Letras da universidade de Lisboa.
- Bocamina, 1997. Bocamina – Revista de Mineralogia y Yacimientos. Revista do Grupo mineralogista de Madrid. Especial Internacional de Portugal. Gráficas Marte S.A. Madrid.
- Candeias CML., 2008. Caracterização ambiental da zona envolvente à área mineira de Aljustrel. Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado.
- Cavey G., Gunnig D., 2006. Panasqueira Mine-Distrito de Castelo Branco, Portugal. Updated Technical Report. Primary Metals Inc. Orequest, Castelo Branco, 85pp.
- Costa JC., 2005. Tipologia Fitossociológica de Portugal – Apontamentos para as aulas de Geobotânica e de Gestão de Ecossistemas do Instituto Superior de Agronomia. Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Protecção de Plantas e de Fitoecologia, Lisboa.
- Costa JC., Aguiar C., Capelo JH., Lousã M., Neto C., (s/d). Biogeografia de Portugal Continental. Artigo do Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa.
- Davies JC., 1986. Statistics and data analysis in geology. John Wiley & Sons inc., New York, 2nd Ed.
- Deschamps E., Ciminelli VST., Lange FT., Matschullat J., Raue B., Schmidt H., 2002. Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: the case of arsenic. *J Soils Sediments* 2(4), 216-222.
- Dold B., Fontboté L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyric copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. Special Issue: Geochemical Studies of Mining and the Environment, *Journal of Geochemical Exploration* 74(1-3), 3-55
- e-EcoRisk, 2007. A Regional Enterprise Network Decision-Support System for Environmental Risk and Disaster Management of Large-Scale Industrial Spills. Contract nº EVG1-CT-2002-00068, WP3 - case study site characterization, Projecto Management Report for the reporting period.
- Fabis W., 1987 Schadstoffbelastung von Böden-Auswirkungen auf Böden-und wasserqualität Allg. Forstzeitsehr, BLV Verlagsgesellschaft, Munich, 128-131.
- Ferreira MA., Barros AA., 2002. Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta* 459: 151-159.
- Ferreira MMSI., 2004. Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro.
- Fiedler HJ., Rosler HJ., 1993. Spurenelemente in der Umwelt. Gustav Fischer Verlag, Jena

Glazman RK., Closs LG., 1993. Quality assurance and control guidelines for exploration and environmental geochemistry investigation; Explore.

Godin P., 1983. Les sources de pollution des sols: Essai de quantification des risques associés aux éléments traces (Sources of pollution of the soils: test of quantification of the risks due to the elements traces. *Sci Sol* 2:73-87

Godinho BRC., 2009. Avaliação da qualidade ambiental da envolvente das Minas da Panasqueira. Vertente solo-água-Arbutus unedo. Um caso de estudo com orientação ambiental e social. Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais – Instituto Superior de Agronomia. BISA – Dissertações de Mestrado.

Gomes CSF., Silva JBP., 2007. Minerals and Clay Minerals in Medical Geology. Elsevier. United States of America.

Gonçalves ACR., 2010. Impactes Ambientais em Áreas mineiras Activas – O caso da Ribeira do Bodelhão, Minas da Panasqueira. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física, II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física. Não publicado – Universidade de Coimbra.

Grangeia C., Ávila PF., Matias M., Silva EF., 2009. An integrated investigation of the Rio tailings, Panasqueira mine, Centre Portugal. ULAB – Working Papers.

Guimarães Guilherme LR., Marques JJ., Pierangeli MAP., Zuliani DQ., Campos ML., Marchi G., 2005. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos Ci Solo*, 4: 345-390.

Henin S., 1983. Les éléments en traces dans le sol (Trace elements in the soil). *Sci Sol* 2, 67-71

Hoskin A., 2000. Mine Closure – The 21st Century Approach. I Jornadas Iberoamericanas sobre Cierre de Minas. Universidad Internacional de Andalucía, La Rábida, Huelva. Módulo III, 11-16

Instituto Geográfico Português - IGP. (2005). Atlas de Portugal. Lisboa

Julivert M., Fontbonté JM., Ribeiro A., Conde LA., 1974. Memoria explicativa del mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1000000. IGME, p.113.

Kelly WC., Rye RO., 1979. Geologic, fluid inclusions and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Econ.Geol.*, 74, 1721-1822

Lourenço A., 2002. Paleofluidos e mineralizações associadas às fases tardias da Orogenia Hercínica. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de Doutoramento.

Lourenço A., 2008. As minas da Panasqueira. Reitoria da Universidade do Porto, Centro de Geologia da Universidade do Porto.

Machado FRP., 2010. Contribuição para o desenvolvimento de metodologia analítica aplicada à determinação de Arsénio em águas superficiais – Caso de estudo: Bacias hidrográficas do Tejo e Ribeiras do Oeste. Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Tese de Mestrado.

MacMahon G., Remy F., 2001. Key Observations and Recommendation: A Synthesis of Case Studies. Socioeconomic and Environmental Effects in Latin America, Canada and Spain. IDRC/World Bank.

McBride MB., 1994. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

Mench M., 1993 Notions sur les éléments en traces pour une qualité des sols et des produits végétaux (Concepts on the elements in traces for a quality of the soils and crop products). *Purpan* 166, 118-127.

Ministry of the Environment, 2011. Soil, GroundWater and Sediment Standards for the Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act.Ontario.

Miranda HA., 2009. Métodos robustos em geostatística. Dissertação de Doutoramento do Departamento de Matemática. Universidade de Aveiro.

- Pereira HG., Sousa AJ., 1988. Análise de dados para o tratamento de quadros multidimensionais. CVRM – Instituto Superior Técnico. Lisboa.
- Póvoas L., Barriga FJAS., Leite A., Lopes C., Jardim M., Paiva J., Medina S., 2006. Jóias da terra – o minério da Panasqueira: divulgar para preservar patrimónios e memórias. Em: Actas do 3º Simpósio sobre Mineração e Metalurgia históricas no Sudoeste europeu. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Quental L., 2008. Riscos tecnológicos associados à extracção mineira/SIGs: Analise via Detecção Remota. geobiblio.ineti. Não publicado.
- Radojevic´ M., Bashkin VN., 1999. Practical environmental analysis. The Royal Society of Chemistry, Cambridge,
- Reimann C., De Caritat P., 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Verlag, Berlin, 398 pp.
- Reis AC., 1971. As Minas da Panasqueira. Boletim de Minas. Vol 8. Nº1. Jan/Mar.
- Ribeiro A., Pereira E., 1982. Controlos paleogeográficos, petrológicos, e estruturais na génese dos jazigos portugueses de estanho e volfrâmio. Geonovas.
- Rose AW., Hawkes HE., Webb JS., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration, 2nd ed. Academic Press, London, 657 pp.
- Sá C., Naique RA., Nobre E., 1999. Minas da Panasqueira: 100 Anos de História Mineira. Boletim de Minas, 36, (1), Jan/Mar., pp 3-22.
- Salgueiro AR., Ávila PH., Pereira HG., Silva EF., 2009. Assessment of the Impact of Pollution by Arsenic in the Vicinity of Panasqueira Mine (Portugal). Springer-Verlag. DOI-10.1007/978-90-481-2322-3-14
- Santos E., 2006. Conteúdo geológico e mineralógico em projectos de reabilitação geoturística associados á actividade mineira: O projecto RIO/ «Lavaria de Cabeço do Pião, Minas da Panasqueira»; «Roteiros Turísticos» e «Percurso Pedestres na Serra da Gardunha». Curso de Especialização Pós-Graduada em Geologia Aplicada. Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Universidade de Lisboa, Lisboa. pp-185.
- Selinus O., Alloway BJ., Centeno JA., Finkelman RB., Fuge R., Lindh U., Smedley P., 2005. Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier Academic Press. United States of America.
- Sezgin N., Ozcan HK., Demir G., Nemlioglu S., Bayat C., 2003. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. *Environment International*, **29**, 979-985.
- Silveira CSL., 2008. O interesse do Tungsténio (W) e estanho (Sn) da Mina da Panasqueira-Contributo para o ensino das Ciências da Natureza. Dissertação de Mestrado em Matemática e ciências da natureza para o ensino. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Sousa AJ., (s/d). Análise espacial de dados para as ciências Sociais e do Ambiente. Acetatos de Aula. Instituto Superior Técnico.
- Sousa AJ., 2000. Análise Geoestatística de Dados. CVRM/Centro de Geo-Sistemas.
- Thadeu D., 1951. Geologia do Couto mineiro da Panasqueira. *Comum. Serv. Geol. Portg.*, 32: pp 5-64.
- To TB., Nordstrom DK., Cunningham KM., Ball JW., McCleskey RB., 1999. New method for the direct determination of dissolved FeIII concentration in acid mine waters. *Environ. Sci. Technol.* 33: 807-813.
- UNESCO (2007-2009). Prospecto Relativo a um tema-chave do ano Internacional do Planeta Terra. Terra e Saúde – construir um ambiente mais seguro; Ciências da Terra para a Sociedade. Comissão Nacional da UNESCO.

Valente S., 2008. «Sol nunca houve nem há-de haver...» As minas da Panasqueira e seus impactos nas comunidades locais. Dissertação de Mestrado em Sociologia – Políticas Locais e Descentralização do Poder: As novas áreas do social. Faculdade de Economia, Universidade de Coimbra.

Valente S., Figueiredo E., Coelho C., 2008. Entre os riscos e benefícios – análise da percepção social do risco de duas comunidades mineiras. VI Congresso Português de sociologia. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências Sociais e Humanas.

Wenzel W., Jackwer F., 1999. Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralised soils of the Austrian Alps. Environ Pollut.

Wimmers D., 1983. Sulphide mineralogy of the wolframite-bearing veins on level 2, Barroca Grande. Panasqueira, Portugal. Institute for Earth Sciences. Free University. Amsterdam.

World Health Organization (WHO)., 2000. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series nº 91. Second Edition. Copenhagen.

Sites consultados

[1] http://pt.wikipedia.org/wiki/São_Francisco: consultado em 21-04-11, 12h49

[2] www.meteo.pt : consultado em 27-06-11, 13h06

[3] <http://snirh.pt>: consultado em 25-07-11, 18h17

[4] www.ine.pt: consultado em 25-07-11, 20h00

[5] http://www3.uma.pt/alfa/biogeografia_biogeog_pt.html: consultado em 26-07-11, 18h14

[6] <http://rop.ineti.pt/rop/images/intro/it2.html>: consultado em 29-07-11, 19h00

[7] www.ineti-igm.pt: consultado em 29-07-11, 19h00

[8] <http://panasqueira.net/content/blogcategory/31/61/>: consultado em 01-08-11, 20h21

[9] http://semordem.blogspot.com/2010_10_01_archive.html: consultado em 01-08-11, 20h44

[10] <http://aquamicus.blogspot.com/2010/06/bangladesh-morte-silenciosa.html>: consultado em 11-08-11, 00h36

[11] <http://www.ngw.nl>: consultado em 20-01-2012, 13h00

[12] <http://acmelab.com/>: consultado em 22-12-2011, 15:00

[13] <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=536&sid=41>: consultado em 20-01-2012, 13h00

Anexo I - Resultados da análise de solos relativos ao Horizonte A

ID	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Ag [ppm]	Ni [ppm]	Co [ppm]	Mn [ppm]	Fe [%]	As [ppm]	Au [ppb]	Th [ppm]	Sr [ppm]	Cd [ppm]
A001	0,300	39,600	55,000	81,000	0,100	18,100	4,100	135,000	2,990	216,200	5,500	5,700	4,000	0,100
A003	0,400	41,400	22,000	75,000	0,050	18,300	5,400	151,000	2,680	89,000	1,400	4,300	6,000	0,200
A005	0,700	42,300	76,600	37,000	0,050	9,100	1,800	50,000	2,810	138,800	12,100	6,900	5,000	0,050
A006	0,500	72,200	10,500	77,000	0,300	26,900	11,000	104,000	3,420	289,900	5,900	4,700	4,000	0,200
A007A	0,700	48,600	23,100	85,000	0,200	22,900	6,700	198,000	3,760	173,100	10,300	3,000	4,000	0,050
A008	0,400	232,500	25,800	172,000	1,000	27,200	12,000	303,000	3,570	197,200	5,100	6,300	5,000	1,500
A009	0,400	21,500	16,800	96,000	0,050	30,500	8,900	190,000	3,220	61,800	1,100	7,100	4,000	0,050
A010	0,600	42,700	27,200	106,000	0,200	28,500	18,200	532,000	3,080	142,500	5,000	1,500	14,000	0,500
A011	0,500	30,100	34,100	68,000	0,200	15,000	5,600	248,000	3,290	118,000	0,250	5,000	9,000	0,200
A012	0,400	58,700	15,800	101,000	0,200	19,900	9,800	249,000	3,530	124,900	5,800	5,800	4,000	0,400
A013	0,700	74,900	96,200	199,000	0,400	22,800	7,100	107,000	3,310	197,700	16,700	1,900	13,000	1,200
A014	0,400	56,900	23,900	113,000	0,200	10,200	8,300	357,000	2,730	159,100	6,800	4,100	8,000	0,700
A015	0,500	27,400	22,600	85,000	0,050	10,800	5,700	151,000	3,360	57,600	0,250	5,700	8,000	0,100
A016	0,500	31,300	28,300	106,000	0,050	26,700	6,400	135,000	3,310	68,700	1,800	6,000	9,000	0,100
A017	0,400	32,100	10,600	107,000	0,050	31,500	7,300	80,000	3,840	50,900	2,200	7,800	3,000	0,100
A018	0,400	23,400	19,000	51,000	0,050	17,500	4,300	59,000	3,310	67,900	4,200	7,200	2,000	0,050
A020	0,500	19,400	26,100	38,000	0,050	10,000	2,500	115,000	2,310	92,600	0,250	4,200	6,000	0,200
A021	0,600	117,800	39,200	178,000	0,200	25,100	9,900	294,000	4,600	322,900	9,800	6,500	7,000	0,700
A024	0,400	21,700	17,200	61,000	0,100	10,400	4,600	75,000	2,920	52,900	0,800	5,600	5,000	0,100
A025	0,200	28,600	11,300	51,000	0,050	19,600	5,400	154,000	2,180	38,400	3,800	4,100	5,000	0,100
A026	0,300	19,800	13,700	47,000	0,050	17,800	4,700	59,000	2,430	57,300	89,300	5,900	3,000	0,050
A027	0,200	22,200	16,900	34,000	0,050	6,200	1,700	31,000	2,090	92,700	17,100	3,100	2,000	0,050
A028	0,300	35,800	26,300	130,000	0,200	33,900	10,300	95,000	3,820	35,200	4,500	8,900	3,000	0,200
A029	0,500	17,600	37,700	54,000	0,050	9,300	2,400	78,000	3,320	31,900	2,100	4,400	5,000	0,100
A030	0,600	33,700	57,900	123,000	0,100	29,900	7,500	356,000	3,650	77,100	1,600	5,700	12,000	0,400
A031	0,600	54,200	24,600	74,000	0,200	16,000	9,900	216,000	3,610	194,500	3,400	5,600	4,000	0,300
A032	0,400	62,300	12,800	74,000	0,400	13,600	5,100	147,000	2,700	217,700	3,000	4,900	3,000	0,400
A033	0,400	67,700	30,300	123,000	0,300	10,700	5,000	103,000	2,170	127,800	7,300	3,500	7,000	0,800
A034	0,400	66,300	29,100	86,000	0,100	14,700	6,100	317,000	1,960	89,400	0,700	1,900	17,000	0,500
A036	0,500	17,100	13,000	45,000	0,050	13,700	3,800	63,000	2,740	44,400	2,400	5,700	3,000	0,050
A038	0,600	23,200	71,000	111,000	0,200	30,600	6,800	176,000	3,680	48,400	4,500	3,900	5,000	0,100
A039	0,600	26,000	50,800	74,000	0,100	17,000	4,500	156,000	3,950	92,000	0,600	6,300	6,000	0,200
A040	0,400	41,000	41,100	148,000	0,200	25,100	12,200	580,000	2,820	102,800	2,400	1,400	10,000	0,600
A041	0,700	52,600	45,600	125,000	0,200	26,000	9,600	108,000	3,400	104,800	3,200	5,600	10,000	0,400
A042	0,500	47,400	25,900	83,000	0,050	13,800	3,700	115,000	3,310	70,300	4,400	4,800	9,000	0,300
A043	0,300	32,200	13,600	72,000	0,050	18,900	6,300	78,000	2,680	75,700	9,800	5,000	3,000	0,200
A044	0,500	30,300	23,200	65,000	0,050	21,700	9,000	140,000	3,190	48,800	7,300	5,900	6,000	0,100
A045	0,600	34,900	42,000	49,000	0,100	8,100	2,100	94,000	2,080	121,100	12,600	3,800	13,000	0,300
A046	0,500	22,100	21,600	48,000	0,050	8,600	3,600	59,000	2,410	73,400	3,300	4,400	5,000	0,200
A048	0,500	32,200	71,200	80,000	0,050	17,200	4,300	141,000	3,340	73,400	2,000	5,600	6,000	0,100
A049	0,600	22,700	30,700	58,000	0,050	13,400	4,300	112,000	4,080	49,600	1,800	5,800	6,000	0,100
A050	0,500	36,700	26,200	124,000	0,200	29,700	13,800	494,000	3,350	70,600	0,250	2,400	22,000	0,600
A051	0,700	45,600	18,600	91,000	0,100	10,900	6,600	150,000	3,300	89,500	6,000	6,000	5,000	0,200
A052	0,500	42,000	12,000	60,000	0,100	14,100	5,800	195,000	2,850	113,300	4,300	4,400	8,000	0,200
A053	0,700	85,700	10,600	92,000	0,400	25,700	9,200	160,000	3,460	230,500	2,200	5,400	5,000	0,700
A054	0,500	62,400	40,100	59,000	0,200	13,400	2,800	169,000	2,230	140,700	2,900	4,500	11,000	0,500
A055	0,700	42,100	26,200	57,000	0,300	10,100	6,400	156,000	4,320	238,400	142,300	6,700	6,000	0,200
A056	0,400	10,400	40,400	94,000	0,050	26,500	6,600	212,000	2,920	16,900	2,900	3,400	8,000	0,300
A057	0,500	15,900	24,300	45,000	0,050	15,600	4,100	91,000	2,800	23,500	0,250	4,700	5,000	0,050
A058	0,700	14,800	29,700	63,000	0,050	13,900	3,900	98,000	3,140	18,900	4,700	5,400	6,000	0,100
A059	0,400	32,400	33,300	113,000	0,100	31,100	17,500	311,000	2,980	52,800	1,800	2,300	17,000	1,700
A060	0,600	37,500	28,000	49,000	0,050	9,000	8,100	99,000	2,950	38,900	3,400	5,600	5,000	0,200
A061	0,400	31,600	14,300	59,000	0,100	17,700	6,700	122,000	3,160	55,900	11,000	6,500	3,000	0,200
A062	0,400	33,800	11,400	66,000	0,200	10,000	6,200	48,000	2,870	44,400	16,500	5,900	2,000	0,100
A063	0,300	43,700	9,200	51,000	0,200	11,500	1,700	83,000	2,940	89,200	1,400	6,300	6,000	0,200
A064	0,400	53,100	9,600	76,000	0,200	17,100	5,100	75,000	2,810	122,300	4,900	5,200	4,000	0,200
A065	0,600	18,100	33,100	39,000	0,200	13,700	6,800	153,000	3,180	44,700	10,700	4,900	6,000	0,100
A066	0,600	19,800	26,900	61,000	0,050	22,700	6,300	270,000	3,290	25,800	0,250	5,900	11,000	0,100
A067	0,400	16,900	18,400	37,000	0,050	17,500	6,100	104,000	3,140	17,500	0,900	5,600	3,000	0,050
A068	0,400	30,000	37,900	79,000	0,100	25,600	5,500	114,000	3,150	34,600	3,200	7,900	6,000	0,300
A069	0,900	32,600	13,200	56,000	0,050	22,400	9,400	125,000	4,070	35,600	3,300	10,000	1,000	0,050
A072	0,900	108,000	40,000	131,000	1,700	31,900	18,000	570,000	3,430	708,700	8,400	2,000	10,000	1,500

ID	Sb [ppm]	Bi [ppm]	V [ppm]	Ca [%]	P [%]	La [ppm]	Cr [ppm]	Mg [%]	Ba [ppm]	Ti [%]	Al [%]	Na [%]	K [%]	W [ppm]
A001	3,500	5,600	27,000	0,010	0,029	22,000	29,000	0,540	23,000	0,029	1,730	0,001	0,210	6,300
A003	0,300	1,300	28,000	0,070	0,039	13,000	24,000	0,270	36,000	0,027	1,680	0,006	0,220	8,700
A005	0,500	5,200	28,000	0,010	0,037	10,000	28,000	0,110	19,000	0,017	1,880	0,002	0,120	4,400
A006	0,800	3,200	35,000	0,010	0,046	19,000	41,000	0,610	26,000	0,029	2,490	0,001	0,200	7,000
A007A	0,400	1,300	34,000	0,005	0,047	18,000	34,000	0,440	23,000	0,018	2,810	0,001	0,150	9,100
A008	0,500	3,700	33,000	0,060	0,055	18,000	31,000	0,620	28,000	0,029	1,810	0,003	0,220	8,400
A009	0,200	0,500	37,000	0,010	0,032	19,000	35,000	0,360	45,000	0,024	2,440	0,003	0,160	0,700
A010	0,400	0,800	34,000	0,130	0,120	16,000	31,000	0,400	57,000	0,021	2,110	0,004	0,200	5,400
A011	0,500	1,200	30,000	0,040	0,038	16,000	25,000	0,300	37,000	0,013	1,710	0,009	0,140	5,800
A012	0,500	1,700	33,000	0,040	0,038	10,000	38,000	0,440	34,000	0,042	2,290	0,001	0,280	10,900
A013	1,100	1,600	34,000	0,430	0,139	15,000	32,000	0,290	65,000	0,023	2,000	0,004	0,190	8,600
A014	0,500	2,300	27,000	0,120	0,044	14,000	25,000	0,410	32,000	0,021	1,580	0,003	0,160	16,300
A015	0,400	0,700	33,000	0,060	0,033	19,000	30,000	0,530	35,000	0,020	1,810	0,002	0,160	4,000
A016	0,400	0,800	41,000	0,070	0,052	22,000	35,000	0,340	47,000	0,039	1,720	0,006	0,240	2,300
A017	0,200	0,700	52,000	0,010	0,050	22,000	46,000	0,410	41,000	0,073	2,210	0,006	0,410	1,800
A018	0,500	1,100	40,000	0,005	0,036	16,000	35,000	0,170	26,000	0,020	1,850	0,007	0,130	0,700
A020	0,500	1,100	22,000	0,060	0,027	16,000	10,000	0,220	24,000	0,014	1,300	0,007	0,090	9,400
A021	0,400	1,700	42,000	0,180	0,078	19,000	34,000	0,350	33,000	0,035	1,960	0,004	0,200	8,800
A024	0,300	0,600	34,000	0,020	0,034	18,000	32,000	0,290	37,000	0,029	1,760	0,003	0,160	7,600
A025	0,200	1,100	25,000	0,050	0,029	15,000	24,000	0,330	21,000	0,021	1,360	0,001	0,140	2,300
A026	0,200	0,800	31,000	0,020	0,028	14,000	30,000	0,200	30,000	0,031	1,870	0,003	0,190	10,500
A027	0,200	1,300	19,000	0,005	0,028	9,000	21,000	0,080	12,000	0,009	1,610	0,005	0,070	1,900
A028	0,200	0,400	52,000	0,010	0,042	23,000	43,000	0,510	36,000	0,070	2,340	0,009	0,410	0,300
A029	0,600	0,400	24,000	0,020	0,038	16,000	26,000	0,270	18,000	0,004	1,520	0,002	0,050	1,100
A030	0,700	1,100	40,000	0,090	0,052	22,000	66,000	0,500	53,000	0,031	2,190	0,004	0,150	7,000
A031	0,400	2,000	30,000	0,030	0,046	10,000	23,000	0,240	24,000	0,017	1,600	0,003	0,130	13,600
A032	0,500	2,700	23,000	0,070	0,035	12,000	23,000	0,160	10,000	0,027	1,340	0,001	0,140	31,100
A033	0,400	1,700	31,000	0,060	0,039	11,000	27,000	0,240	49,000	0,042	1,660	0,006	0,240	13,700
A034	0,500	2,400	16,000	0,220	0,057	8,000	14,000	0,150	28,000	0,010	0,820	0,003	0,100	11,200
A036	0,200	0,600	33,000	0,020	0,035	14,000	31,000	0,140	23,000	0,021	1,730	0,006	0,130	1,000
A038	0,600	0,400	26,000	0,010	0,057	24,000	47,000	0,660	31,000	0,008	2,890	0,002	0,100	1,100
A039	0,700	0,800	28,000	0,040	0,039	23,000	31,000	0,440	26,000	0,013	1,610	0,003	0,120	2,600
A040	0,400	1,300	26,000	0,230	0,110	18,000	32,000	0,440	57,000	0,012	1,930	0,003	0,120	8,600
A041	0,400	1,500	41,000	0,080	0,052	24,000	35,000	0,300	55,000	0,036	2,100	0,006	0,230	8,200
A042	0,400	1,000	41,000	0,170	0,140	16,000	42,000	0,160	28,000	0,021	2,380	0,003	0,200	3,500
A043	0,200	0,900	36,000	0,040	0,032	14,000	33,000	0,250	30,000	0,054	1,300	0,003	0,250	3,900
A044	0,200	0,800	39,000	0,030	0,037	15,000	36,000	0,340	46,000	0,046	1,900	0,003	0,250	1,300
A045	0,900	0,900	19,000	0,100	0,035	12,000	16,000	0,050	30,000	0,007	0,780	0,006	0,100	5,400
A046	0,400	0,400	19,000	0,030	0,029	11,000	21,000	0,100	19,000	0,010	1,250	0,003	0,080	6,100
A048	0,700	0,700	26,000	0,040	0,054	13,000	37,000	0,470	23,000	0,007	2,280	0,004	0,090	4,400
A049	0,500	0,500	31,000	0,040	0,038	17,000	31,000	0,230	32,000	0,005	1,590	0,005	0,070	4,700
A050	0,400	0,800	33,000	0,210	0,095	19,000	32,000	0,460	49,000	0,014	2,050	0,003	0,200	2,100
A051	0,400	1,000	36,000	0,060	0,042	15,000	42,000	0,240	29,000	0,033	1,300	0,004	0,150	5,100
A052	0,300	1,100	27,000	0,070	0,049	11,000	25,000	0,120	26,000	0,026	1,180	0,005	0,110	6,100
A053	0,500	7,100	33,000	0,040	0,046	15,000	30,000	0,260	45,000	0,015	1,900	0,004	0,130	34,500
A054	0,400	3,500	26,000	0,080	0,035	11,000	22,000	0,060	38,000	0,020	0,940	0,011	0,090	63,200
A055	0,400	2,800	40,000	0,050	0,057	13,000	27,000	0,170	33,000	0,024	1,620	0,006	0,160	24,800
A056	0,400	0,400	21,000	0,070	0,037	21,000	26,000	0,580	29,000	0,004	1,680	0,002	0,060	0,900
A057	0,300	0,400	22,000	0,020	0,031	16,000	22,000	0,240	29,000	0,004	1,410	0,004	0,050	1,400
A058	0,300	0,600	26,000	0,030	0,030	22,000	25,000	0,270	38,000	0,003	1,820	0,004	0,070	2,500
A059	0,300	0,500	10,000	0,140	0,077	23,000	27,000	0,590	32,000	0,005	1,810	0,007	0,060	1,200
A060	1,100	0,900	27,000	0,050	0,050	13,000	25,000	0,060	14,000	0,007	0,980	0,009	0,060	3,400
A061	0,200	0,700	32,000	0,020	0,040	13,000	29,000	0,170	25,000	0,022	1,670	0,007	0,140	4,100
A062	0,200	0,700	38,000	0,005	0,038	10,000	33,000	0,210	23,000	0,026	1,910	0,005	0,200	2,200
A063	0,200	1,500	26,000	0,080	0,033	12,000	26,000	0,100	19,000	0,013	0,900	0,004	0,080	21,200
A064	0,200	1,400	28,000	0,080	0,037	22,000	18,000	0,260	33,000	0,008	1,750	0,005	0,100	7,800
A065	0,500	0,500	24,000	0,050	0,040	16,000	23,000	0,150	34,000	0,003	1,630	0,007	0,070	1,100
A066	0,600	0,400	22,000	0,070	0,039	18,000	26,000	0,500	37,000	0,004	1,850	0,006	0,060	1,000
A067	0,200	0,300	30,000	0,010	0,035	13,000	29,000	0,190	29,000	0,003	2,360	0,002	0,050	0,300
A068	0,300	0,500	21,000	0,030	0,032	24,000	29,000	0,470	24,000	0,003	1,830	0,003	0,050	2,000
A069	0,400	0,300	27,000	0,005	0,043	17,000	35,000	0,250	12,000	0,009	1,300	0,001	0,050	0,200
A072	0,600	23,400	25,000	0,110	0,074	12,000	22,000	0,230	50,000	0,013	1,600	0,008	0,120	100,000

ID	Hg [ppm]	Sc [ppm]	Tl [ppm]	S [%]	Ga [ppm]	Se [ppm]
A001	0,050	1,800	0,900	0,090	5,000	1,400
A003	0,060	1,800	0,600	0,080	5,000	0,900
A005	0,050	2,800	0,400	0,060	4,000	1,700
A006	0,060	2,300	1,300	0,025	5,000	1,700
A007A	0,070	2,000	0,700	0,025	6,000	1,700
A008	0,020	1,900	0,700	0,025	5,000	0,800
A009	0,030	2,700	0,400	0,025	6,000	0,800
A010	0,160	1,400	0,500	0,060	5,000	0,900
A011	0,070	1,300	0,500	0,025	5,000	0,900
A012	0,160	2,100	1,200	0,025	6,000	1,200
A013	0,060	1,600	0,400	0,080	5,000	0,900
A014	0,060	1,800	0,500	0,025	4,000	0,500
A015	0,050	1,500	0,500	0,025	6,000	0,900
A016	0,040	1,900	0,400	0,025	6,000	0,250
A017	0,030	3,100	0,400	0,025	7,000	0,250
A018	0,040	2,100	0,200	0,025	6,000	0,250
A020	0,040	1,100	0,300	0,025	4,000	0,250
A021	0,050	3,000	0,400	0,080	7,000	1,100
A024	0,050	1,800	0,200	0,060	6,000	0,600
A025	0,040	1,500	0,200	0,025	4,000	0,250
A026	0,040	2,000	0,300	0,025	5,000	1,200
A027	0,070	1,300	0,200	0,060	4,000	0,900
A028	0,040	3,200	0,300	0,025	7,000	0,250
A029	0,050	1,000	0,200	0,025	5,000	0,900
A030	0,050	2,200	0,300	0,025	6,000	0,700
A031	0,050	1,800	0,500	0,025	5,000	0,700
A032	0,060	1,500	0,600	0,050	4,000	0,700
A033	0,110	1,800	0,400	0,080	5,000	0,250
A034	0,130	0,900	0,200	0,110	3,000	0,600
A036	0,050	2,100	0,200	0,025	5,000	0,800
A038	0,070	1,800	0,400	0,025	6,000	1,200
A039	0,040	1,300	0,400	0,025	6,000	0,250
A040	0,080	1,100	0,300	0,070	5,000	0,800
A041	0,080	2,600	0,400	0,050	6,000	0,250
A042	0,090	2,900	0,200	0,050	7,000	0,250
A043	0,040	2,000	0,300	0,025	5,000	0,250
A044	0,060	2,100	0,300	0,025	6,000	0,600
A045	0,060	1,300	0,100	0,025	3,000	0,700
A046	0,050	1,300	0,200	0,025	4,000	1,000
A048	0,070	1,500	0,400	0,025	6,000	0,600
A049	0,060	1,200	0,200	0,025	6,000	0,700
A050	0,070	1,500	0,300	0,025	6,000	0,600
A051	0,020	1,900	0,300	0,025	5,000	0,700
A052	0,050	1,600	0,300	0,025	4,000	1,000
A053	0,050	1,800	0,300	0,025	5,000	0,900
A054	0,030	1,400	0,100	0,025	4,000	0,600
A055	0,040	2,400	0,300	0,025	6,000	0,900
A056	0,050	1,000	0,100	0,025	5,000	0,600
A057	0,040	1,000	0,200	0,025	5,000	0,250
A058	0,050	1,000	0,100	0,025	6,000	1,000
A059	0,040	0,900	0,200	0,025	5,000	0,800
A060	0,050	1,500	0,050	0,025	4,000	0,900
A061	0,040	2,100	0,300	0,025	5,000	1,000
A062	0,050	2,300	0,400	0,025	5,000	0,700
A063	0,030	1,300	0,300	0,025	4,000	0,250
A064	0,050	2,000	0,300	0,025	5,000	0,600
A065	0,070	1,100	0,200	0,025	5,000	0,600
A066	0,050	1,100	0,100	0,025	5,000	0,250
A067	0,070	1,800	0,200	0,025	6,000	1,000
A068	0,040	1,300	0,050	0,025	5,000	0,600
A069	0,005	1,700	0,100	0,025	6,000	0,800
A072	0,100	1,400	0,400	0,025	5,000	0,800

Anexo II - Resultados da análise de solos relativos ao Horizonte B

ID	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Ag [ppm]	Ni [ppm]	Co [ppm]	Mn [ppm]	Fe [%]	As [ppm]	Au [ppb]	Th [ppm]	Sr [ppm]	Cd [ppm]
B001	0,4	49,2	65,0	86	0,2	21,2	6,6	171	3,21	279,8	112,2	7,4	4	0,1
B003	0,5	35,5	21,7	64	0,1	15,0	5,3	83	3,54	128,2	1,2	3,8	3	0,2
B005	0,6	45,9	78,4	31	0,1	6,7	1,6	47	2,84	144,7	16,9	7,9	4	0,1
B006	0,6	71,2	18,9	86	0,2	31,8	7,8	179	3,66	291,2	3,6	5,3	5	0,2
B007	0,6	55,0	28,2	99	0,1	25,4	8,2	203	3,84	164,9	13,7	6,8	3	0,2
B008	0,5	117,5	25,1	163	0,5	22,7	11,0	296	2,84	189,0	3,2	6,6	6	1,5
B009	0,5	28,5	18,3	99	0,1	27,6	7,8	140	3,20	66,2	3,9	8,3	3	0,1
B010	0,6	41,4	28,8	106	0,2	28,2	17,9	501	3,21	138,7	8,4	1,8	11	0,4
B011	2,2	70,0	43,1	151	0,3	34,3	62,8	840	6,39	350,4	23,3	8,5	3	0,2
B012	0,7	48,5	16,9	79	0,2	18,2	6,7	138	3,48	110,0	4,9	4,3	3	0,4
B014	0,5	32,3	23,9	84	0,2	18,8	7,4	151	3,21	94,6	7,0	4,9	5	0,2
B015	0,7	39,3	16,5	95	0,2	24,9	7,1	138	3,50	54,5	4,1	5,7	3	0,1
B016	0,7	36,3	23,9	111	0,1	28,4	7,7	83	3,91	80,8	13,1	6,2	3	0,1
B017	0,5	32,5	18,3	109	0,1	33,1	7,7	70	4,03	37,8	6,2	8,2	2	0,1
B018	0,6	39,9	18,9	76	0,1	25,7	6,5	82	3,94	69,4	6,2	9,4	3	0,1
B020	0,7	21,6	19,6	38	0,1	12,3	3,7	78	2,88	111,9	2,4	7,0	3	0,1
B021	0,7	78,7	40,0	192	0,2	28,1	16,8	326	5,06	211,6	13,0	8,5	6	0,6
B024	0,6	34,7	14,0	71	0,1	25,8	6,5	79	3,97	48,7	9,8	10,6	3	0,1
B025	0,3	28,5	11,6	59	0,1	23,8	5,8	100	2,81	48,9	5,4	7,6	2	0,1
B026	0,3	25,8	11,9	60	0,1	23,3	7,5	63	2,74	61,1	3,0	7,2	3	0,1
B027	0,3	22,9	18,7	46	0,1	8,2	2,3	37	2,35	94,3	16,1	4,9	2	0,1
B028	0,4	36,1	27,2	122	0,2	32,8	9,9	81	4,08	34,0	2,9	9,3	2	0,2
B029	0,7	32,6	37,7	78	0,1	13,4	3,9	99	3,29	32,8	4,8	4,3	4	0,2
B030	0,7	35,5	58,6	126	0,1	31,5	7,4	286	3,58	76,1	4,0	4,1	10	0,3
B031	0,7	75,0	15,3	109	0,3	30,4	30,1	827	4,47	239,4	4,2	9,1	5	0,5
B032	0,4	49,9	8,6	56	0,3	13,8	5,7	112	2,66	174,6	3,8	5,6	2	0,2
B033	0,4	28,9	30,4	113	0,1	30,0	7,1	66	3,23	95,3	6,1	7,6	3	0,1
B034	0,4	62,0	10,1	89	0,1	30,8	9,0	192	3,84	66,0	4,0	7,0	3	0,2
B036	0,4	17,9	9,4	43	0,1	14,6	4,2	56	2,88	39,0	4,9	6,5	2	0,1
B038	0,5	30,7	72,9	138	0,2	35,8	7,7	189	3,63	49,0	4,5	5,9	5	0,2
B039	0,6	39,4	37,9	78	0,4	18,2	5,9	154	3,99	99,7	6,6	6,0	4	0,1
B040	0,5	50,2	44,9	166	0,2	29,6	12,7	506	3,54	150,2	5,4	2,3	11	0,6
B041	0,7	37,9	34,4	133	0,1	33,7	10,6	114	4,15	68,3	4,5	7,6	3	0,1
B042	0,6	47,3	26,7	80	0,3	15,7	4,0	114	3,61	65,6	5,4	5,3	9	0,3
B043	0,3	25,5	13,4	66	0,1	20,8	6,4	48	3,12	48,4	5,1	7,4	2	0,1
B044	0,6	31,1	19,5	52	0,1	21,6	9,5	130	3,22	52,6	5,6	7,7	5	0,1
B045	1,0	29,6	44,5	31	0,1	5,2	1,2	22	2,78	113,9	13,9	8,0	3	0,1
B048	0,6	37,7	52,8	94	0,1	24,1	6,3	134	3,90	53,6	2,2	8,8	4	0,1
B049	0,6	26,5	25,8	56	0,2	16,7	7,3	81	4,12	52,8	4,1	8,4	3	0,1
B050	0,5	38,8	29,2	129	0,2	32,2	14,9	483	3,57	71,5	3,6	2,5	22	0,5
B051	0,4	26,9	15,8	75	0,1	14,6	7,2	77	3,04	32,3	4,1	6,9	2	0,1
B052	1,2	46,0	12,6	74	0,1	19,7	23,9	390	3,84	123,6	12,4	6,8	4	0,2
B053	1,2	83,7	11,2	70	0,4	28,0	8,4	192	5,02	193,0	6,9	6,4	3	0,3
B054	0,5	32,7	14,9	19	0,1	7,9	1,7	55	3,60	45,1	17,1	10,6	1	0,1
B055	0,8	35,9	17,0	57	0,2	36,4	10,8	71	4,51	170,8	23,2	8,7	2	0,1
B056	0,4	23,1	33,4	92	0,2	29,0	6,9	169	2,98	14,0	2,5	2,7	4	0,2
B057	0,5	20,3	19,6	53	0,1	19,5	5,9	96	3,23	24,6	1,6	5,9	3	0,1
B058	0,6	21,5	26,7	80	0,1	21,7	8,4	115	3,11	10,7	2,3	6,5	3	0,1
B059	0,5	34,0	38,1	131	0,2	34,5	16,3	326	3,62	57,3	0,7	2,4	14	1,2
B060	0,7	35,5	35,2	54	0,1	12,6	7,0	55	3,41	36,3	3,5	7,3	3	0,2
B061	0,5	29,0	15,9	62	0,1	19,1	6,9	95	3,43	57,5	6,7	6,8	2	0,2
B062	0,5	39,9	20,3	92	0,2	26,3	6,3	62	3,84	102,6	5,9	7,3	4	0,2
B063	0,3	41,4	9,7	59	0,1	13,7	2,1	50	3,46	77,8	1,6	8,3	2	0,2
B064	0,8	146,0	27,1	166	0,5	23,1	5,9	166	3,98	274,9	9,8	6,3	10	0,8
B065	0,7	16,7	31,0	40	0,2	14,2	5,2	102	3,52	46,5	0,8	4,7	3	0,1
B066	0,7	24,2	21,7	63	0,1	24,0	9,1	161	3,74	28,3	4,4	6,8	4	0,1
B067	0,3	24,2	20,6	71	0,1	24,2	8,5	192	3,41	15,0	1,8	8,4	3	0,1
B068	0,4	63,2	24,9	86	0,1	21,9	4,9	59	3,29	66,9	5,7	10,5	4	0,1
B069	0,3	29,3	17,2	51	0,1	19,0	8,1	99	3,73	31,6	2,2	9,4	2	0,1

ID	Sb [ppm]	Bi [ppm]	V [ppm]	Ca [%]	P [%]	La [ppm]	Cr [ppm]	Mg [ppm]	Ba [ppm]	Ti [%]	Al [%]	Na [%]	K [%]	W [ppm]
B001	0,9	9,6	27	0,01	0,030	25	29	0,61	23	0,031	1,90	0,002	0,21	14,2
B003	0,3	1,5	31	0,01	0,042	13	26	0,20	23	0,016	1,73	0,005	0,14	10,7
B005	0,9	6,6	27	0,01	0,033	12	25	0,10	15	0,023	1,79	0,005	0,12	2,2
B006	0,6	5,2	39	0,01	0,042	20	46	0,69	29	0,035	2,47	0,003	0,21	14,0
B007	0,4	1,3	37	0,01	0,043	22	34	0,58	21	0,024	2,64	0,003	0,16	5,2
B008	0,4	3,8	27	0,10	0,063	16	25	0,53	26	0,040	1,54	0,005	0,27	7,6
B009	0,2	0,5	36	0,01	0,031	20	34	0,42	37	0,028	2,17	0,004	0,16	0,5
B010	0,5	0,8	36	0,09	0,106	19	35	0,41	53	0,022	2,21	0,005	0,17	3,9
B011	1,0	0,8	28	0,01	0,083	17	22	0,17	24	0,008	3,00	0,003	0,07	7,4
B012	0,5	0,9	32	0,02	0,044	17	33	0,33	27	0,024	2,73	0,002	0,20	5,6
B014	0,5	1,2	30	0,03	0,040	18	27	0,35	28	0,013	2,10	0,004	0,13	5,2
B015	0,4	0,5	35	0,01	0,034	22	36	0,62	26	0,019	2,54	0,003	0,15	3,2
B016	0,4	0,7	46	0,01	0,052	35	41	0,32	34	0,030	2,47	0,006	0,21	2,7
B017	0,3	0,6	52	0,01	0,043	26	50	0,38	38	0,057	2,91	0,007	0,34	1,0
B018	0,4	1,0	47	0,01	0,045	22	45	0,26	34	0,022	2,32	0,003	0,15	0,2
B020	0,5	0,6	28	0,01	0,027	18	29	0,24	22	0,011	2,45	0,007	0,09	3,1
B021	0,4	1,6	48	0,09	0,068	23	40	0,35	26	0,037	2,20	0,004	0,16	3,3
B024	0,2	0,6	46	0,01	0,030	20	45	0,34	30	0,029	3,02	0,004	0,18	2,4
B025	0,2	0,9	32	0,01	0,029	17	33	0,40	23	0,021	2,07	0,002	0,14	0,5
B026	0,2	0,7	35	0,01	0,026	17	35	0,25	34	0,038	2,41	0,005	0,22	7,8
B027	0,2	1,2	21	0,01	0,027	12	22	0,10	16	0,012	1,52	0,007	0,09	1,6
B028	0,2	0,4	52	0,01	0,042	26	38	0,47	38	0,063	2,47	0,009	0,38	0,2
B029	0,6	0,4	25	0,01	0,044	26	29	0,38	18	0,006	2,38	0,002	0,10	0,6
B030	0,8	1,0	39	0,07	0,054	23	71	0,53	53	0,027	2,47	0,004	0,14	6,0
B031	0,3	1,2	37	0,01	0,065	27	29	0,35	35	0,030	2,20	0,003	0,17	6,1
B032	0,4	1,7	24	0,03	0,034	14	24	0,16	19	0,026	1,61	0,002	0,13	14,2
B033	0,4	1,2	46	0,01	0,037	20	42	0,32	56	0,058	2,95	0,006	0,30	1,9
B034	0,3	2,4	35	0,01	0,037	28	34	0,64	20	0,016	2,03	0,002	0,11	3,7
B036	0,2	0,6	33	0,01	0,029	17	32	0,15	22	0,021	2,00	0,005	0,13	0,2
B038	0,7	0,4	26	0,01	0,046	30	45	0,85	28	0,013	2,70	0,002	0,11	0,8
B039	0,6	0,7	30	0,01	0,045	21	36	0,36	24	0,008	2,31	0,004	0,13	12,3
B040	0,6	15,4	30	0,09	0,109	23	37	0,55	49	0,012	2,33	0,003	0,13	9,2
B041	0,3	0,9	48	0,01	0,056	34	42	0,34	41	0,045	2,73	0,008	0,26	1,8
B042	0,4	2,0	41	0,15	0,125	17	44	0,16	33	0,017	2,81	0,004	0,18	2,9
B043	0,2	0,8	40	0,01	0,031	20	38	0,24	29	0,052	1,75	0,004	0,23	0,8
B044	0,2	0,8	37	0,03	0,041	18	37	0,25	36	0,031	2,53	0,003	0,20	0,9
B045	0,8	0,7	20	0,01	0,029	28	20	0,03	10	0,003	1,08	0,006	0,06	1,2
B048	0,4	0,6	35	0,01	0,045	19	59	0,58	20	0,009	3,40	0,003	0,09	0,9
B049	0,3	0,6	34	0,01	0,036	19	38	0,21	30	0,005	2,56	0,004	0,08	1,1
B050	0,3	0,9	35	0,20	0,095	23	35	0,49	51	0,014	2,40	0,005	0,16	1,9
B051	0,2	0,6	38	0,01	0,036	20	34	0,15	20	0,017	1,76	0,003	0,10	0,7
B052	0,2	1,7	33	0,03	0,051	17	32	0,16	23	0,026	2,01	0,005	0,12	2,1
B053	0,4	2,9	35	0,02	0,067	22	30	0,18	27	0,005	2,16	0,003	0,09	7,7
B054	0,2	0,4	39	0,01	0,031	14	38	0,03	9	0,021	1,43	0,005	0,05	0,6
B055	0,3	0,8	44	0,01	0,069	17	35	0,19	28	0,025	3,02	0,006	0,18	5,5
B056	0,4	0,4	21	0,02	0,044	24	29	0,62	21	0,004	2,32	0,002	0,05	0,5
B057	0,3	0,4	26	0,01	0,032	23	29	0,26	28	0,004	2,32	0,003	0,07	0,5
B058	0,2	0,3	29	0,01	0,029	28	34	0,34	36	0,003	2,94	0,004	0,07	0,3
B059	0,3	0,6	27	0,09	0,070	27	32	0,65	39	0,005	2,27	0,007	0,09	1,7
B060	0,9	1,0	36	0,01	0,050	20	31	0,09	21	0,011	1,39	0,007	0,08	3,1
B061	0,3	0,8	34	0,01	0,040	16	32	0,17	22	0,024	1,91	0,006	0,14	4,2
B062	0,4	2,1	50	0,02	0,046	25	41	0,29	34	0,044	2,04	0,005	0,28	22,1
B063	0,3	1,2	30	0,01	0,026	17	33	0,12	13	0,016	1,12	0,003	0,08	17,6
B064	0,5	4,2	37	0,28	0,052	21	33	0,26	45	0,014	1,98	0,009	0,13	29,4
B065	0,5	0,6	30	0,01	0,038	17	28	0,16	34	0,003	2,13	0,005	0,06	0,7
B066	0,5	0,4	27	0,01	0,040	20	34	0,49	27	0,004	2,66	0,003	0,07	0,6
B067	0,1	0,3	33	0,01	0,028	20	34	0,31	33	0,006	2,40	0,003	0,06	0,2
B068	0,2	1,1	22	0,01	0,029	32	24	0,40	22	0,023	2,28	0,003	0,21	6,9
B069	0,3	0,4	28	0,01	0,039	19	34	0,20	17	0,009	1,63	0,002	0,06	0,5

ID	Hg [ppm]	Sc [ppm]	Tl [ppm]	S [%]	Ga [ppm]	Se [ppm]
B001	0,03	1,8	1,1	0,03	5	1,1
B003	0,09	1,6	0,5	0,03	5	1,5
B005	0,04	2,9	0,4	0,03	5	0,9
B006	0,04	2,3	0,9	0,03	6	1,0
B007	0,04	2,4	0,6	0,03	6	1,1
B008	0,01	1,8	0,6	0,03	5	0,7
B009	0,02	2,8	0,3	0,03	6	0,7
B010	0,13	1,7	0,6	0,12	6	0,3
B011	0,04	6,4	1,1	0,03	6	0,3
B012	0,10	2,1	1,1	0,07	6	1,1
B014	0,07	1,8	0,5	0,03	5	0,5
B015	0,07	1,8	0,6	0,03	6	1,2
B016	0,07	2,6	0,4	0,03	7	0,6
B017	0,04	3,7	0,3	0,03	8	0,3
B018	0,05	4,2	0,2	0,03	7	0,3
B020	0,07	2,0	0,4	0,03	5	0,6
B021	0,06	3,6	0,4	0,03	7	0,3
B024	0,04	3,2	0,3	0,03	8	0,3
B025	0,03	2,8	0,2	0,03	6	0,3
B026	0,03	2,4	0,4	0,03	6	0,3
B027	0,05	1,5	0,2	0,03	4	0,3
B028	0,03	3,5	0,3	0,03	7	0,3
B029	0,04	1,6	0,3	0,03	6	0,3
B030	0,06	2,2	0,4	0,03	7	0,3
B031	0,01	3,3	1,1	0,03	6	0,3
B032	0,04	1,6	0,7	0,03	4	0,5
B033	0,08	2,9	0,5	0,03	7	0,3
B034	0,03	2,1	0,2	0,03	6	0,3
B036	0,04	2,3	0,3	0,03	5	0,3
B038	0,04	1,6	0,3	0,03	6	0,3
B039	0,07	1,8	0,8	0,03	6	0,9
B040	0,11	1,5	0,4	0,03	6	0,3
B041	0,05	3,4	0,5	0,03	8	0,3
B042	0,08	3,3	0,2	0,03	7	0,3
B043	0,02	2,3	0,3	0,03	6	0,3
B044	0,06	2,5	0,3	0,03	6	0,3
B045	0,04	2,5	0,1	0,03	4	0,3
B048	0,04	2,4	0,3	0,03	7	0,7
B049	0,07	2,2	0,3	0,03	7	1,3
B050	0,09	1,8	0,3	0,03	6	0,6
B051	0,05	2,2	0,2	0,03	6	0,3
B052	0,04	2,9	0,5	0,03	6	0,3
B053	0,04	2,3	0,2	0,03	6	0,3
B054	0,06	3,5	0,1	0,08	6	1,1
B055	0,08	3,8	0,5	0,03	7	1,8
B056	0,06	1,1	0,1	0,03	5	1,2
B057	0,07	1,5	0,2	0,03	6	1,3
B058	0,06	1,9	0,1	0,03	6	1,1
B059	0,04	1,2	0,2	0,03	6	0,3
B060	0,04	2,0	0,2	0,03	5	0,3
B061	0,05	2,4	0,2	0,03	6	0,8
B062	0,04	2,1	0,4	0,03	7	0,7
B063	0,03	1,5	0,2	0,03	5	0,6
B064	0,02	2,8	0,3	0,03	6	0,5
B065	0,07	1,5	0,2	0,03	6	0,7
B066	0,06	1,7	0,2	0,03	6	0,7
B067	0,02	2,8	0,2	0,03	6	1,0
B068	0,03	2,3	0,6	0,03	5	0,9
B069	0,02	1,8	0,1	0,03	6	0,3

Anexo III - Resultados da análise de poeiras

ID	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Ag [ppm]	Ni [ppm]	Co [ppm]	Mn [ppm]	Fe [%]	As [ppm]	Au [ppb]	Th [ppm]	Sr [ppm]	Cd [ppm]	Sb [ppm]	Bi [ppm]
D1	0,3	129,9	118,4	128	0,1	6,2	2,3	115	1,02	77,5	2,6	5,1	7	0,3	2,6	0,9
D2	0,5	51,6	14,4	110	0,7	9,0	3,8	199	1,47	61,9	3,4	5,1	34	0,5	0,3	3,2
D4	0,6	330,4	17,9	379	0,9	18,5	5,3	172	2,25	118,6	73,0	3,8	19	3,5	0,5	2,7
D5	1,4	738,7	50,6	1262	4,4	23,8	11,6	469	3,57	3564,9	1,4	6,6	18	19,4	2,4	25,3
D6	0,6	260,0	31,3	495	1,3	19,2	6,9	230	2,15	608,1	3,5	4,8	12	4,6	0,7	11,8
D7	0,6	181,4	25,7	553	0,8	14,5	5,6	224	2,21	685,1	2,7	6,3	11	7,4	0,4	4,9
D8	0,8	326,4	32,5	370	1,3	24,5	9,8	262	3,38	644,0	3,6	6,7	16	2,9	1,0	6,3
D9	0,5	152,5	127,7	251	0,8	12,6	6,4	223	2,23	225,1	11,1	3,9	23	1,8	0,7	6,5
D10	1,1	766,0	25,9	1203	6,0	25,1	8,2	333	2,66	469,9	3,9	5,3	21	17,6	0,8	26,3
D11	3,9	464,0	35,2	525	1,7	22,6	10,9	440	2,70	360,7	20,3	3,2	25	4,9	1,0	12,9
D12	0,6	254,7	18,2	246	1,0	16,6	6,2	218	1,93	449,8	3,0	4,8	13	2,2	0,5	5,1
D13	0,5	342,8	19,6	213	1,0	19,3	7,7	211	2,96	1001,3	5,4	7,6	8	1,8	0,5	6,0
D14	0,5	407,4	52,8	302	5,4	19,1	8,6	260	3,43	2265,1	3,6	4,0	14	3,2	1,9	16,3

ID	V [ppm]	Ca [%]	P [%]	La [ppm]	Cr [ppm]	Mg [%]	Ba [ppm]	Ti [%]	Al [%]	Na [%]	K [%]	W [ppm]	Hg [ppm]	Sc [ppm]	Tl [ppm]
D1	12	0,26	0,046	9	9	0,17	22	0,026	0,57	0,016	0,17	11,1	0,01	0,8	0,2
D2	19	2,46	0,040	8	15	0,44	37	0,051	0,95	0,040	0,28	40,0	0,01	1,6	0,4
D4	23	0,74	0,061	11	24	0,36	42	0,039	1,30	0,075	0,28	7,1	0,01	1,7	0,6
D5	24	0,41	0,097	10	26	0,46	43	0,077	1,02	0,033	0,47	100,1	0,01	2,4	1,4
D6	21	0,23	0,074	11	19	0,39	64	0,053	1,15	0,011	0,36	17,0	0,01	1,7	0,9
D7	21	0,35	0,092	14	21	0,32	38	0,037	1,08	0,025	0,32	8,5	0,01	1,5	0,5
D8	29	0,52	0,089	13	30	0,38	37	0,044	1,31	0,016	0,32	59,1	0,01	2,2	0,7
D9	26	0,76	0,115	12	14	0,38	55	0,070	1,18	0,018	0,40	16,6	0,03	2,4	0,5
D10	27	0,32	0,084	12	20	0,47	40	0,053	1,15	0,013	0,43	23,6	0,01	2,0	1,2
D11	24	0,61	0,089	10	23	0,48	65	0,058	1,18	0,018	0,43	22,7	0,01	1,7	1,0
D12	21	0,40	0,055	13	19	0,32	52	0,050	1,23	0,013	0,34	20,2	0,01	1,8	0,5
D13	30	0,13	0,072	15	29	0,31	39	0,032	1,49	0,017	0,35	100,1	0,01	2,0	0,4
D14	14	0,20	0,062	6	12	0,36	27	0,036	0,69	0,009	0,32	43,9	0,01	1,1	0,9

ID	S [%]	Ga [ppm]	Se [ppm]
D1	0,03	2	0,3
D2	0,12	4	0,3
D4	0,11	4	0,3
D5	1,55	4	1,5
D6	0,20	4	0,5
D7	0,10	4	0,6
D8	0,23	5	0,3
D9	0,14	5	0,3
D10	0,40	4	0,7
D11	0,40	4	0,6
D12	0,13	4	0,3
D13	0,21	5	0,3
D14	2,01	2	1,7

Anexo IV - Resultados da análise de plantas (vegetais)

	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Ag [ppb]	Ni [ppm]	Co [ppm]	Mn [ppm]	Fe [%]	As [ppm]	U [ppm]	Au [ppb]	Th [ppm]	Sr [ppm]
1 P1 BATATA NOVA	0,500	9,580	1,490	22,200	6,000	0,100	0,130	9,000	0,010	0,200	0,005	0,600	0,005	2,000
2 P1 BATATA VELHA	0,090	9,780	1,950	26,600	12,000	1,000	0,210	16,000	0,027	0,400	0,020	0,900	0,010	8,200
3 P1 CAULE	0,600	9,240	1,450	149,800	13,000	0,600	0,350	23,000	0,029	0,700	0,020	1,300	0,010	35,700
4 P1 FOLHAS	1,860	15,590	3,600	59,600	33,000	4,000	0,740	92,000	0,132	12,500	0,100	2,000	0,050	44,400
5 P2A BATATA NOVA	0,380	7,840	0,460	17,400	11,000	0,400	0,070	7,000	0,008	1,400	0,005	0,600	0,005	2,200
7 P2A BATATA VELHA	0,210	12,250	3,250	53,000	22,000	3,000	1,070	35,000	0,110	3,500	0,120	1,800	0,070	18,200
8 P2A CAULE	0,430	13,790	1,740	87,700	24,000	0,500	0,380	13,000	0,023	0,900	0,005	1,800	0,020	33,400
9 P2 FOLHAS	1,660	15,310	3,680	41,500	22,000	2,200	0,440	57,000	0,101	4,500	0,070	1,700	0,090	42,800
10 P2A RAIZ	0,540	11,790	3,080	49,300	20,000	0,900	0,320	24,000	0,070	4,400	0,060	1,600	0,060	34,600
11 P3A CAULE	0,440	19,030	1,160	148,000	22,000	1,100	0,190	22,000	0,063	0,900	0,005	4,200	0,030	28,900
12 P3A FOLHAS	0,940	26,080	0,950	76,800	14,000	1,400	0,230	63,000	0,046	3,600	0,030	2,200	0,040	17,400
14 P3B CAULE	0,320	4,100	0,280	71,200	4,000	0,600	0,100	8,000	0,006	0,300	0,005	0,900	0,005	25,800
15 P3B FOLHAS	2,490	5,730	0,360	43,200	4,000	0,800	0,080	32,000	0,015	0,900	0,005	1,700	0,005	69,100
16 P3B RAIZ	0,250	12,320	7,090	80,700	16,000	1,600	0,700	21,000	0,136	52,300	0,140	1,300	0,030	19,500
17 P4 CAULE	0,080	3,770	0,320	236,500	5,000	0,900	0,180	11,000	0,008	0,400	0,005	0,800	0,005	26,200
18 P4 FOLHAS	2,750	7,690	0,480	76,400	5,000	1,700	0,140	45,000	0,026	1,700	0,010	0,400	0,020	54,200
19 P4 RAIZ	0,510	39,000	9,100	198,700	77,000	15,700	6,790	586,000	0,840	31,700	1,050	4,400	0,090	31,700
20 P5 CAULE	0,360	4,480	0,260	106,000	11,000	1,500	0,820	44,000	0,013	0,700	0,005	1,000	0,005	32,000
21 P5 FOLHAS	0,980	5,470	0,320	115,400	7,000	3,400	0,700	108,000	0,016	2,900	0,005	0,600	0,005	35,200
22 P5 RAIZ	0,400	42,590	11,430	131,500	38,000	70,600	8,160	253,000	1,411	21,600	1,190	1,800	0,320	20,900
23 P6 CAULE	0,070	5,500	0,850	28,000	5,000	2,000	0,080	9,000	0,014	1,000	0,005	4,900	0,005	82,500
24 P6 FOLHAS	0,070	5,190	0,460	11,600	7,000	1,000	0,120	14,000	0,013	1,400	0,005	0,600	0,010	81,600
25 P6 FRUTO	0,100	4,790	0,180	12,900	5,000	0,500	0,060	5,000	0,009	0,300	0,005	0,500	0,005	10,200
26 P7A CAULE	1,750	4,070	0,320	45,600	5,000	0,600	0,110	18,000	0,008	0,200	0,005	0,400	0,005	49,500
27 P7A FOLHAS	3,480	4,570	1,460	51,800	8,000	1,000	0,120	39,000	0,020	0,800	0,020	0,700	0,010	111,800
28 P7A RAIZ	2,970	20,570	1,790	62,100	15,000	0,900	0,230	39,000	0,043	1,600	0,210	1,700	0,040	33,900
30 P7B FOLHAS	0,480	19,560	1,590	63,900	21,000	1,300	0,140	84,000	0,039	2,800	0,040	0,500	0,040	38,700
33 P8 CAULE	1,220	4,180	0,440	55,100	9,000	1,800	0,220	25,000	0,006	0,400	0,005	0,800	0,005	44,900
34 P8 FOLHAS	1,220	3,660	0,300	96,500	5,000	1,700	0,190	65,000	0,014	1,200	0,005	0,600	0,005	80,100
35 P8 RAIZ	0,740	28,780	7,990	236,600	49,000	26,900	2,940	115,000	0,797	22,500	0,470	4,200	0,040	31,000
37 P9A FOLHA	2,280	16,090	0,690	43,600	15,000	1,100	0,210	45,000	0,051	5,100	0,020	1,500	0,040	37,300
38 P9A FRUTO	0,510	9,920	0,170	24,100	5,000	0,200	0,070	7,000	0,019	0,900	0,020	0,600	0,020	2,100
39 P9A RAIZ	1,040	27,710	3,130	91,600	52,000	2,800	0,740	60,000	0,211	21,900	0,180	1,800	0,180	44,700
40 P9B CAULE	2,790	8,290	0,070	24,200	5,000	0,500	0,110	14,000	0,010	1,900	0,005	0,005	0,005	40,900
41 P9B FOLHAS	0,380	9,830	0,680	32,100	12,000	1,700	0,220	49,000	0,032	6,500	0,020	1,000	0,040	51,000
42 P9B FRUTO	1,270	19,190	0,110	55,700	3,000	1,100	0,240	30,000	0,014	0,800	0,005	0,300	0,005	10,300
43 P9B RAIZ	1,020	9,620	1,000	102,000	14,000	0,700	0,370	34,000	0,046	4,600	0,050	1,700	0,040	30,000
45 P10 FOLHAS	2,130	16,990	0,170	58,700	9,000	0,500	0,110	34,000	0,036	1,500	0,020	0,600	0,030	23,000
49 P11 FOLHAS	1,380	12,250	0,740	35,700	19,000	1,100	0,370	33,000	0,040	3,800	0,030	0,005	0,030	31,900
50 P11 FRUTO	0,330	8,410	0,060	29,900	6,000	0,300	0,080	8,000	0,008	0,500	0,005	0,200	0,005	1,400
51 P11 RAIZ	0,540	19,960	1,080	73,100	26,000	1,100	0,620	22,000	0,071	18,000	0,070	1,800	0,070	29,100
53 P12 FOLHAS	1,390	3,730	0,100	68,700	5,000	0,500	0,100	77,000	0,034	0,200	0,005	1,600	0,005	110,100
54 P12 RAIZ	0,370	10,370	4,090	86,300	40,000	1,600	0,470	63,000	0,067	3,600	0,040	1,100	0,070	32,900
55 P13 CAULE	1,010	3,580	0,140	28,500	9,000	0,400	0,080	13,000	0,007	1,300	0,005	0,700	0,005	47,100
56 P13 FOLHAS	2,780	5,370	0,400	25,300	11,000	0,600	0,150	36,000	0,020	1,900	0,005	0,700	0,005	112,800
57 P13 RAIZ	0,760	8,780	0,860	139,100	17,000	0,600	0,370	34,000	0,064	8,800	0,040	0,900	0,040	26,700
58 P14 CAULE	0,380	2,460	0,230	44,600	6,000	0,005	0,080	14,000	0,007	0,400	0,005	0,500	0,005	36,700
59 P14 FOLHAS	5,410	4,750	0,130	32,700	6,000	0,600	0,120	27,000	0,017	1,300	0,005	0,500	0,005	77,600

Amostras: batateira (1, 2, 7b, 9a, 10, 11); couves (3b, 4, 5, 7a, 8, 12, 13, 14); nabiça (3a); limão (6); favas (9b)

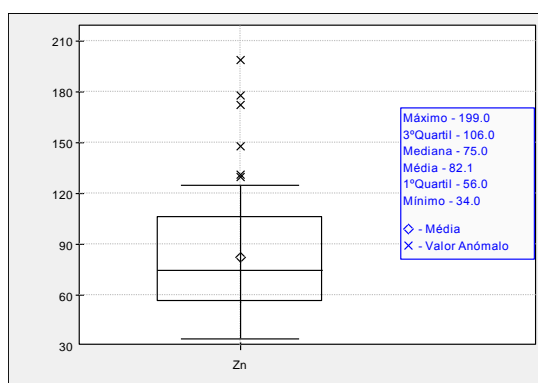
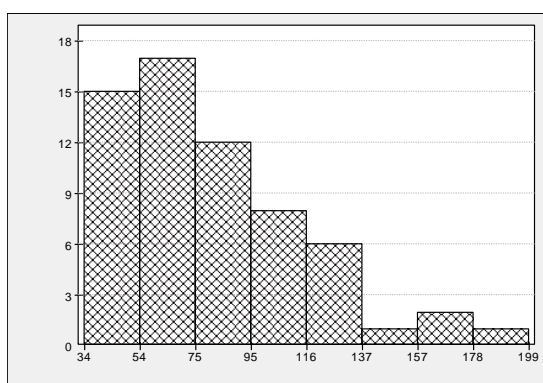
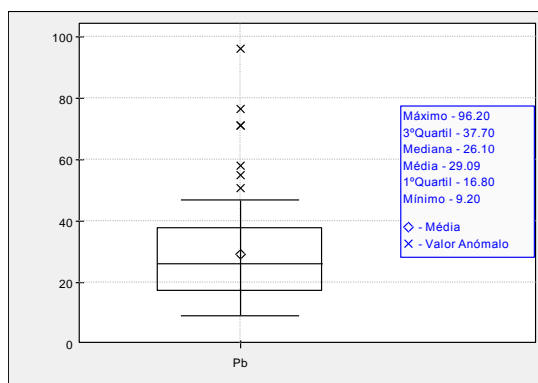
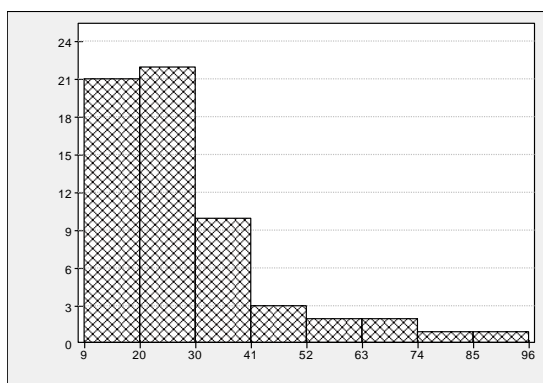
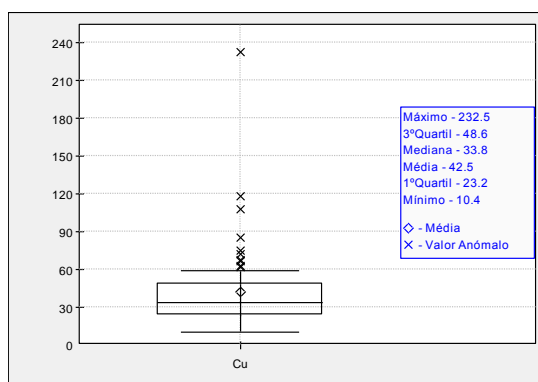
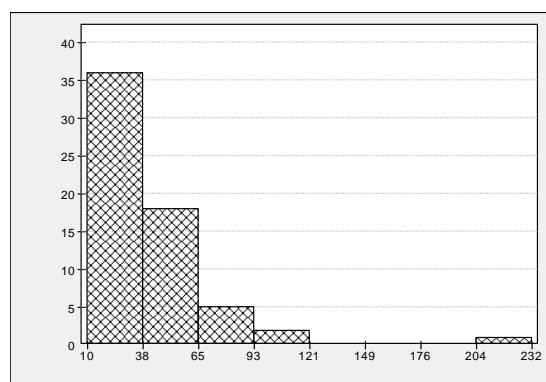
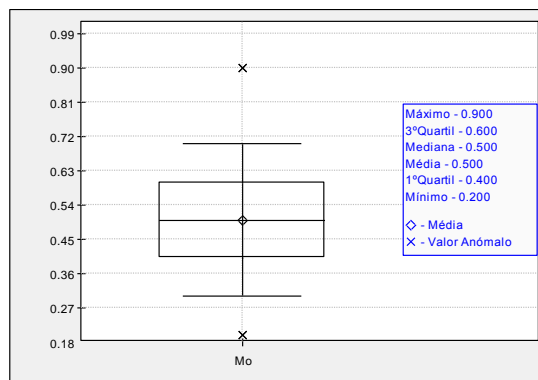
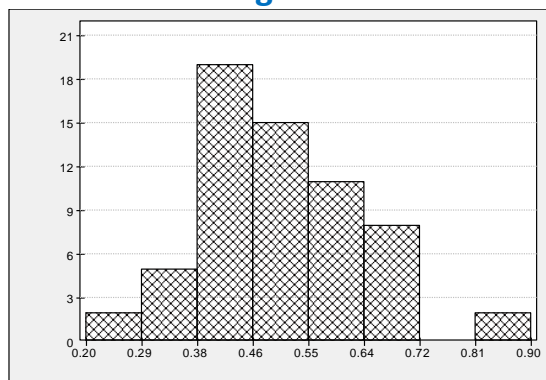
	Cd [ppm]	Sb [ppm]	Bi [ppm]	V [ppm]	Ca [%]	P [%]	La [ppm]	Cr [ppm]	Mg [%]	Ba [ppm]	Ti [ppm]	B [ppm]	Al [%]	Na [%]
1 P1 BATATA NOVA	0,040	0,005	0,005	0,005	0,060	0,384	0,020	1,600	0,125	1,900	16,000	7,000	0,005	0,005
2 P1 BATATA VELHA	0,390	0,050	0,005	0,005	0,200	0,197	0,380	2,200	0,165	7,100	11,000	5,000	0,010	0,011
3 P1 CAULE	0,280	0,020	0,005	0,005	1,040	0,407	0,110	2,100	0,480	40,000	20,000	17,000	0,020	0,007
4 P1 FOLHAS	0,230	0,140	0,150	0,005	1,800	0,392	0,580	13,700	0,631	60,700	39,000	16,000	0,080	0,009
5 P2A BATATA NOVA	0,050	0,040	0,005	0,005	0,050	0,362	0,020	1,400	0,106	1,400	15,000	6,000	0,005	0,004
7 P2A BATATA VELHA	0,520	0,090	0,080	0,005	0,440	0,381	0,380	7,300	0,121	11,200	32,000	8,000	0,070	0,023
8 P2A CAULE	0,120	0,060	0,005	0,005	0,840	0,539	0,090	1,900	0,260	16,000	26,000	15,000	0,020	0,013
9 P2 FOLHAS	0,190	0,080	0,080	0,005	1,800	0,525	0,380	7,200	0,406	19,600	39,000	20,000	0,060	0,008
10 P2A RAIZ	0,280	0,060	0,060	0,005	0,750	0,565	0,350	3,500	0,179	15,000	35,000	11,000	0,080	0,018
11 P3A CAULE	0,430	0,005	0,005	0,005	0,750	0,653	0,100	4,400	0,157	26,500	29,000	13,000	0,030	0,012
12 P3A FOLHAS	0,380	0,040	0,020	0,005	0,850	0,680	0,180	2,900	0,364	15,400	35,000	18,000	0,030	0,009
14 P3B CAULE	0,090	0,005	0,005	0,005	0,570	0,476	0,020	1,300	0,245	35,100	21,000	14,000	0,005	0,105
15 P3B FOLHAS	0,070	0,030	0,005	0,005	3,520	0,538	0,040	1,600	0,183	84,700	24,000	34,000	0,005	0,019
16 P3B RAIZ	0,120	0,080	1,580	2,000	0,380	0,538	0,520	4,700	0,209	41,000	35,000	10,000	0,110	0,036
17 P4 CAULE	0,270	0,005	0,040	0,005	0,410	0,454	0,040	1,100	0,173	10,600	19,000	11,000	0,005	0,049
18 P4 FOLHAS	0,250	0,005	0,005	0,005	1,980	0,486	0,070	3,200	0,343	15,700	24,000	25,000	0,020	0,011
19 P4 RAIZ	0,560	0,260	0,530	11,000	0,520	0,377	4,120	37,900	0,274	49,700	73,000	10,000	0,530	0,030
20 P5 CAULE	0,210	0,005	0,050	0,005	0,500	0,690	0,120	2,400	0,368	23,100	30,000	16,000	0,005	0,203
21 P5 FOLHAS	0,280	0,030	0,005	0,005	1,450	0,734	0,400	1,700	0,317	14,700	32,000	33,000	0,010	0,141
22 P5 RAIZ	0,320	0,190	0,440	27,000	0,350	0,434	8,380	243,500	0,365	62,100	363,000	7,000	1,120	0,083
23 P6 CAULE	0,010	0,020	0,005	0,005	2,170	0,099	0,370	3,500	0,183	44,400	6,000	25,000	0,005	0,008
24 P6 FOLHAS	0,010	0,005	0,005	0,005	3,020	0,115	0,450	2,600	0,221	36,400	7,000	54,000	0,005	0,010
25 P6 FRUTO	0,010	0,020	0,005	0,005	0,330	0,211	0,040	1,700	0,099	4,900	9,000	13,000	0,005	0,012
26 P7A CAULE	0,140	0,040	0,005	0,005	0,710	0,575	0,020	2,000	0,348	30,700	23,000	19,000	0,005	0,127
27 P7A FOLHAS	0,160	0,005	0,005	0,005	2,650	0,522	0,050	3,700	0,613	57,000	24,000	23,000	0,020	0,124
28 P7A RAIZ	0,320	0,030	0,005	0,005	0,510	0,739	0,210	3,200	0,206	34,600	40,000	16,000	0,050	0,058
30 P7B FOLHAS	0,200	0,050	0,005	0,005	0,860	0,505	0,170	2,800	0,679	47,600	30,000	33,000	0,030	0,010
33 P8 CAULE	0,160	0,030	0,005	0,005	1,160	0,494	0,140	1,900	0,270	19,900	21,000	22,000	0,005	0,020
34 P8 FOLHAS	0,350	0,040	0,005	0,005	3,710	0,366	1,550	1,800	0,250	23,500	16,000	21,000	0,005	0,010
35 P8 RAIZ	0,340	0,250	0,280	11,000	0,600	0,510	4,300	96,600	0,236	24,700	33,000	11,000	0,390	0,017
37 P9A FOLHA	0,260	0,040	0,060	0,005	1,540	0,574	0,130	3,400	0,429	16,700	25,000	18,000	0,020	0,007
38 P9A FRUTO	0,120	0,005	0,040	0,005	0,050	0,244	0,070	2,500	0,118	0,800	10,000	3,000	0,005	0,003
39 P9A RAIZ	4,660	0,230	0,210	4,000	1,040	0,433	1,090	14,900	0,220	23,200	48,000	23,000	0,170	0,027
40 P9B CAULE	0,060	0,005	0,005	0,005	0,750	0,395	0,040	1,300	0,207	6,300	14,000	16,000	0,005	0,014
41 P9B FOLHAS	0,090	0,060	0,040	0,005	2,300	0,456	0,160	2,600	0,364	6,500	20,000	23,000	0,020	0,022
42 P9B FRUTO	0,030	0,020	0,005	0,005	0,440	0,665	0,030	1,200	0,339	1,700	24,000	19,000	0,005	0,004
43 P9B RAIZ	0,310	0,090	0,070	0,005	0,440	0,147	0,210	2,700	0,101	7,700	11,000	9,000	0,030	0,032
45 P10 FOLHAS	0,210	0,030	0,005	0,005	1,010	0,724	0,130	1,600	0,443	13,200	27,000	16,000	0,020	0,006
49 P11 FOLHAS	0,460	0,040	0,070	0,005	2,230	0,459	0,150	3,100	0,283	5,000	20,000	18,000	0,020	0,017
50 P11 FRUTO	0,130	0,005	0,005	0,005	0,060	0,411	0,020	1,700	0,116	0,200	14,000	6,000	0,005	0,003
51 P11 RAIZ	1,260	0,080	0,160	2,000	1,270	0,405	0,430	2,800	0,224	6,900	21,000	15,000	0,050	0,055
53 P12 FOLHAS	0,080	0,020	0,005	0,005	4,090	0,695	0,020	2,600	0,549	53,600	24,000	34,000	0,005	0,010
54 P12 RAIZ	0,700	0,060	0,090	3,000	0,730	0,461	0,520	5,900	0,234	46,100	25,000	14,000	0,080	0,031
55 P13 CAULE	0,390	0,030	0,005	0,005	0,950	0,479	0,030	1,600	0,424	16,600	16,000	14,000	0,005	0,485
56 P13 FOLHAS	0,430	0,040	0,005	0,005	4,020	0,444	0,060	2,100	0,429	37,600	16,000	28,000	0,005	0,662
57 P13 RAIZ	0,340	0,005	0,060	0,005	0,460	0,509	0,310	2,200	0,255	13,500	26,000	9,000	0,050	0,259
58 P14 CAULE	0,060	0,020	0,005	0,005	0,520	0,343	0,050	1,500	0,218	7,400	11,000	13,000	0,005	0,029
59 P14 FOLHAS	0,060	0,020	0,005	0,005	2,910	0,605	0,030	2,800	0,247	10,400	20,000	49,000	0,005	0,014

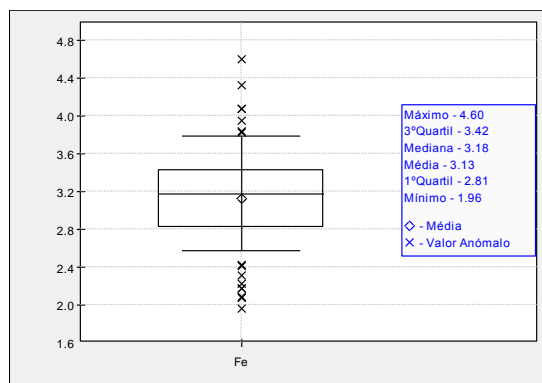
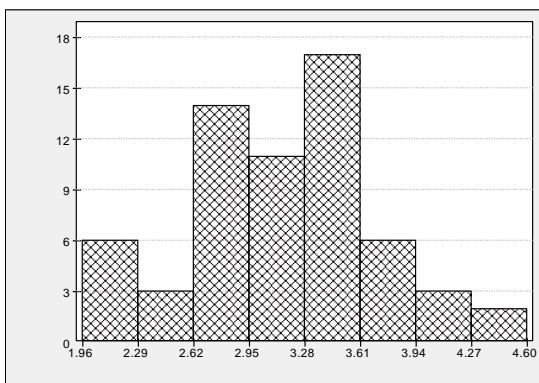
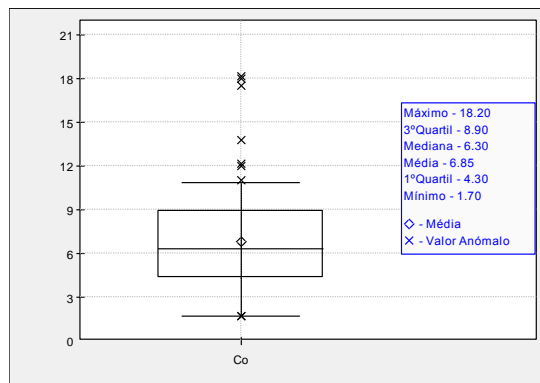
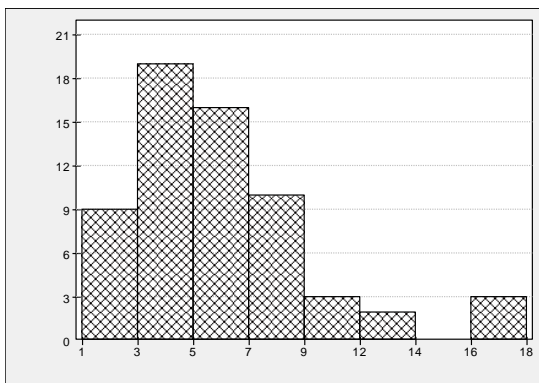
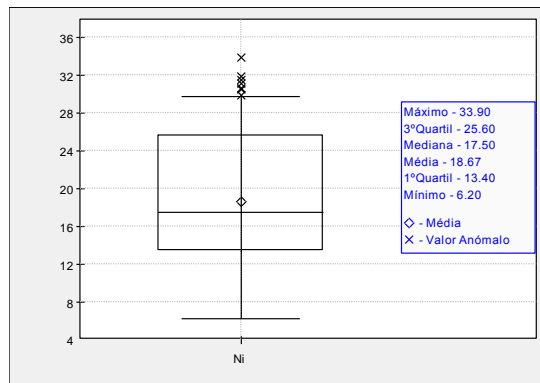
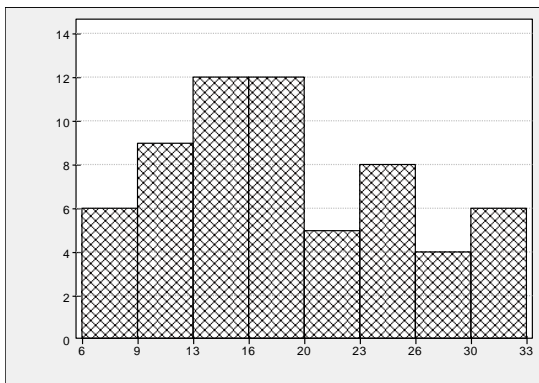
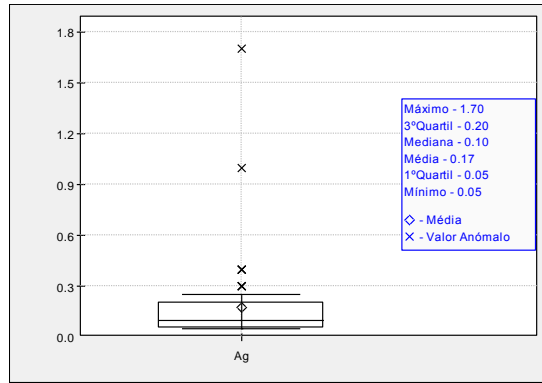
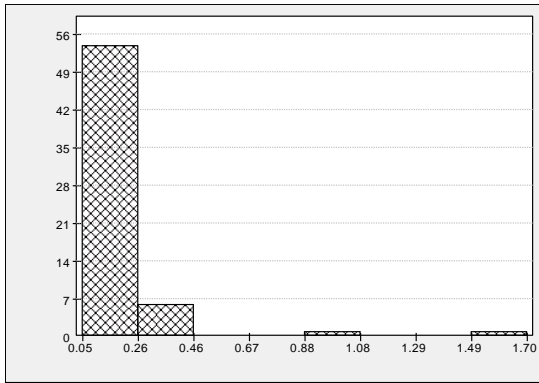
Amostras: batateira (1, 2, 7b, 9a, 10, 11); couves (3b, 4, 5, 7a, 8, 12, 13, 14); nabiça (3a); limão (6); favas (9b)

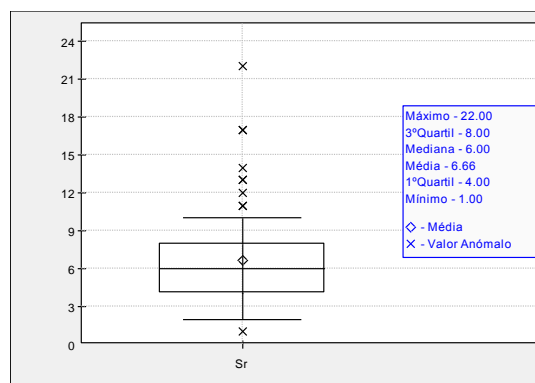
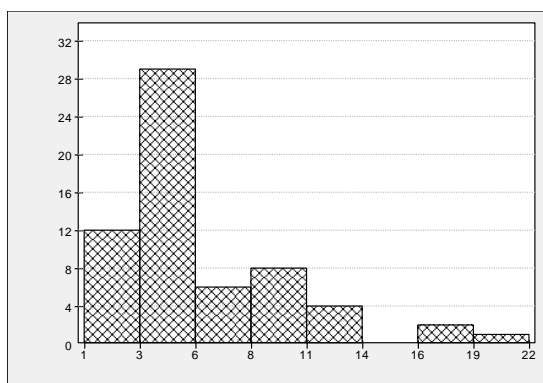
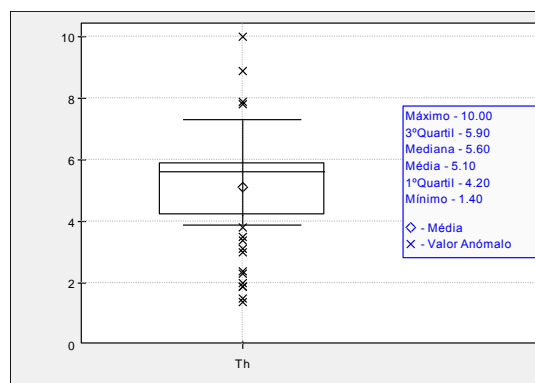
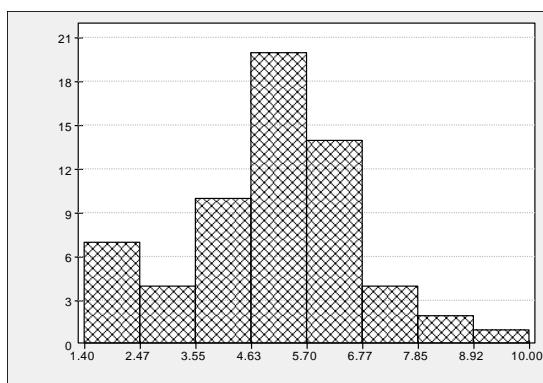
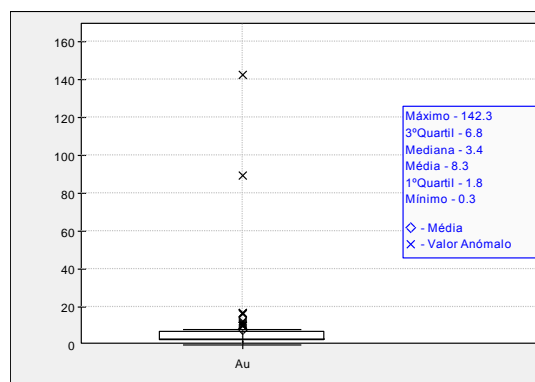
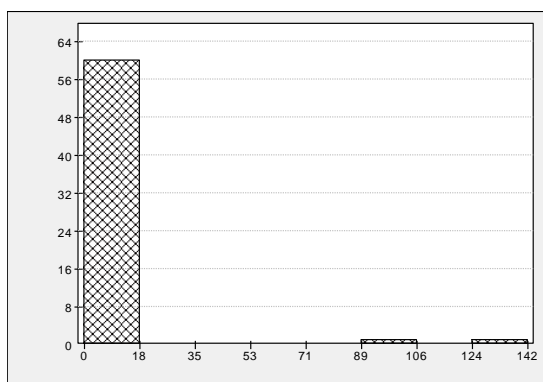
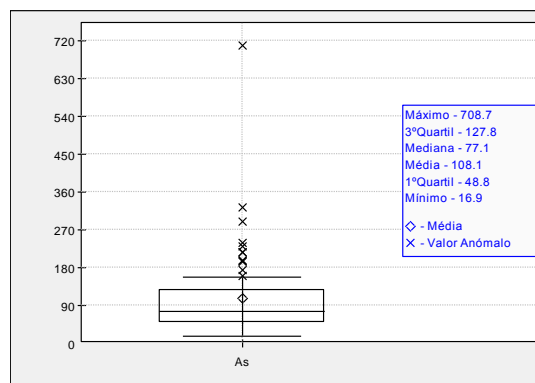
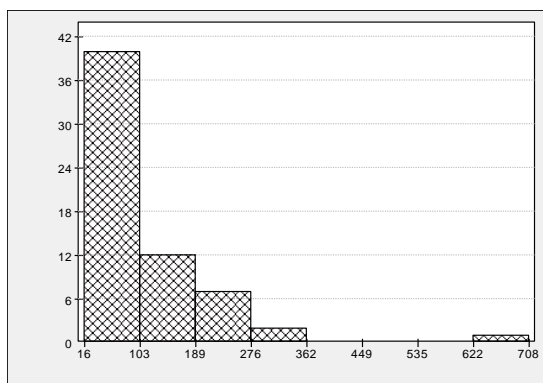
	K [%]	W [ppm]	Sc [ppm]	Tl [ppm]	S [%]	Hg [ppb]	Se [ppm]	Te [ppm]	Ga [ppm]
1 P1 BATATA NOVA	2,440	0,700	0,005	0,040	0,040	0,005	0,005	0,005	0,005
2 P1 BATATA VELHA	1,480	0,500	0,005	0,050	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
3 P1 CAULE	7,720	2,000	0,005	0,050	0,090	21,000	0,005	0,005	0,005
4 P1 FOLHAS	3,900	8,400	0,200	0,040	0,290	19,000	0,300	0,005	0,200
5 P2A BATATA NOVA	2,250	0,200	0,300	0,005	0,110	0,005	0,200	0,005	0,005
7 P2A BATATA VELHA	1,510	1,600	0,300	0,050	0,190	8,000	0,100	0,005	0,200
8 P2A CAULE	6,510	0,300	0,200	0,040	0,160	0,005	0,400	0,005	0,005
9 P2 FOLHAS	5,390	3,400	0,200	0,030	0,330	16,000	0,200	0,005	0,200
10 P2A RAIZ	2,690	1,500	0,300	0,030	0,150	29,000	0,400	0,005	0,200
11 P3A CAULE	8,650	0,200	0,200	0,120	0,150	20,000	0,300	0,005	0,005
12 P3A FOLHAS	4,720	1,200	0,100	0,050	0,380	8,000	0,200	0,005	0,005
14 P3B CAULE	3,350	0,200	0,005	0,080	0,380	10,000	0,200	0,005	0,005
15 P3B FOLHAS	3,140	1,900	0,100	1,860	1,170	11,000	0,200	0,005	0,005
16 P3B RAIZ	2,140	1,000	0,200	0,180	0,460	14,000	0,200	0,005	0,300
17 P4 CAULE	2,160	0,100	0,200	0,130	0,210	38,000	0,300	0,005	0,005
18 P4 FOLHAS	3,550	1,500	0,300	1,750	0,930	10,000	0,300	0,005	0,005
19 P4 RAIZ	1,380	6,900	0,400	0,200	0,410	23,000	0,600	0,005	1,300
20 P5 CAULE	2,560	0,300	0,100	0,190	0,320	1,000	0,300	0,005	0,005
21 P5 FOLHAS	3,360	1,200	0,200	2,360	0,590	5,000	0,300	0,005	0,005
22 P5 RAIZ	1,070	9,600	1,000	0,270	0,230	28,000	0,200	0,005	3,800
23 P6 CAULE	0,560	0,500	0,200	0,040	0,090	4,000	0,005	0,005	0,005
24 P6 FOLHAS	0,690	0,800	0,100	0,020	0,180	17,000	0,200	0,005	0,005
25 P6 FRUTO	1,420	0,100	0,300	0,005	0,080	1,000	0,200	0,005	0,005
26 P7A CAULE	4,600	0,100	0,200	0,120	0,850	8,000	0,600	0,005	0,005
27 P7A FOLHAS	3,980	0,500	0,200	0,540	2,210	6,000	0,400	0,005	0,005
28 P7A RAIZ	2,250	0,200	0,400	0,100	0,560	19,000	0,300	0,005	0,100
30 P7B FOLHAS	4,110	0,500	0,200	0,040	0,290	4,000	0,400	0,005	0,100
33 P8 CAULE	3,320	0,005	0,200	0,370	1,070	2,000	0,200	0,005	0,005
34 P8 FOLHAS	2,500	0,500	0,200	4,480	1,280	3,000	0,400	0,005	0,005
35 P8 RAIZ	1,740	6,400	0,200	0,320	0,610	180,000	0,200	0,005	1,300
37 P9A FOLHA	5,790	2,400	0,005	0,005	0,410	15,000	0,900	0,005	0,005
38 P9A FRUTO	2,530	0,300	0,005	0,005	0,160	2,000	0,200	0,005	0,005
39 P9A RAIZ	3,860	4,600	0,100	0,050	0,200	692,000	0,500	0,005	0,400
40 P9B CAULE	3,880	0,600	0,005	0,005	0,020	5,000	0,200	0,005	0,005
41 P9B FOLHAS	3,960	3,000	0,100	0,005	0,210	10,000	0,200	0,005	0,005
42 P9B FRUTO	2,960	0,400	0,005	0,005	0,140	0,005	0,200	0,005	0,005
43 P9B RAIZ	1,930	1,300	0,005	0,005	0,030	278,000	0,300	0,005	0,005
45 P10 FOLHAS	6,630	0,600	0,005	0,005	0,410	20,000	0,900	0,005	0,005
49 P11 FOLHAS	6,610	2,100	0,005	0,005	0,350	18,000	0,100	0,005	0,005
50 P11 FRUTO	2,710	0,200	0,200	0,005	0,140	3,000	0,400	0,030	0,005
51 P11 RAIZ	3,720	3,900	0,005	0,040	0,200	119,000	0,800	0,005	0,100
53 P12 FOLHAS	2,970	9,700	0,005	1,420	0,420	12,000	0,200	0,005	0,005
54 P12 RAIZ	2,240	2,600	0,100	0,140	0,370	111,000	0,600	0,005	0,200
55 P13 CAULE	4,190	0,200	0,005	0,140	0,660	15,000	0,100	0,005	0,005
56 P13 FOLHAS	3,620	1,400	0,005	3,500	2,190	15,000	0,100	0,005	0,005
57 P13 RAIZ	2,420	0,600	0,005	0,140	0,360	61,000	0,300	0,005	0,005
58 P14 CAULE	1,740	0,900	0,100	0,120	0,190	27,000	0,100	0,005	0,005
59 P14 FOLHAS	4,300	9,500	0,005	2,780	0,810	9,000	0,005	0,005	0,005

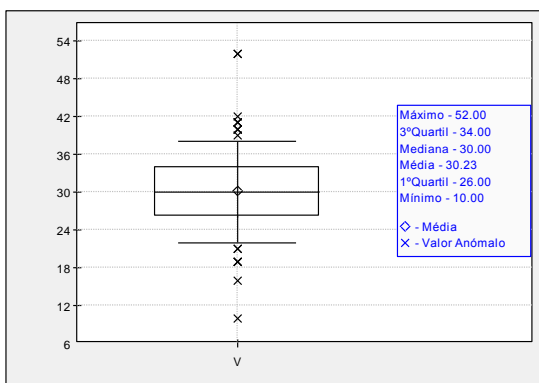
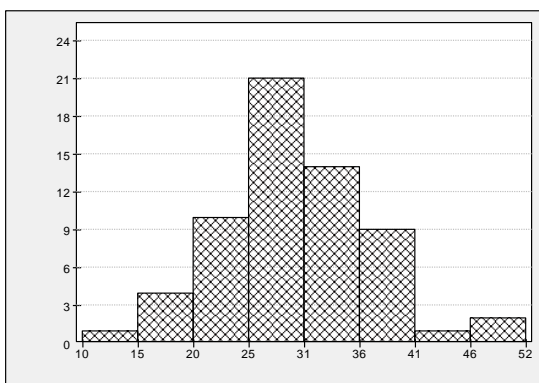
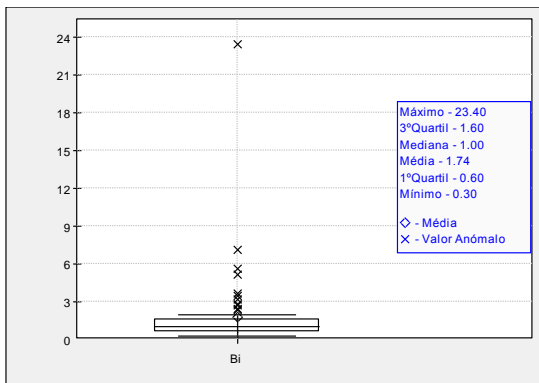
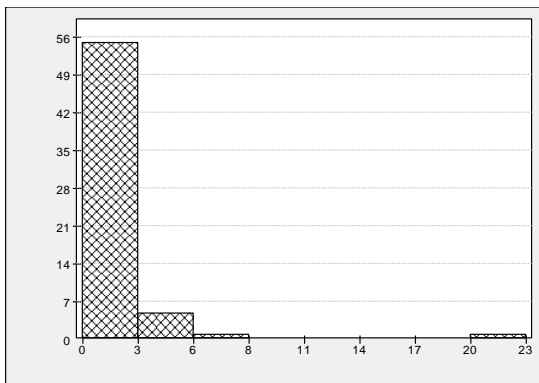
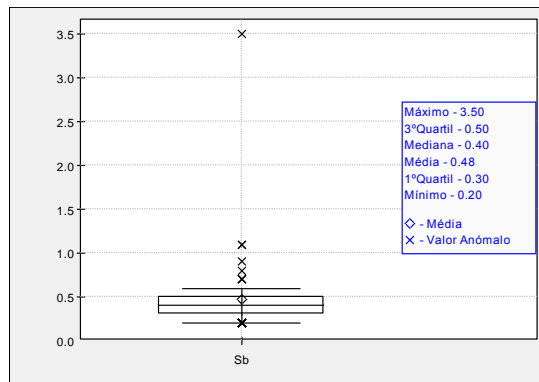
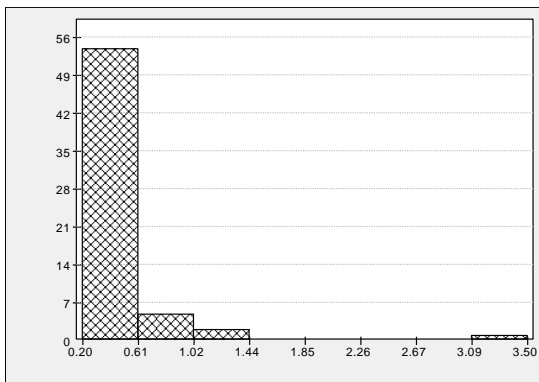
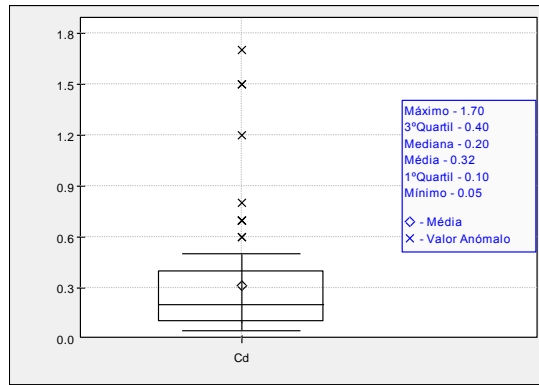
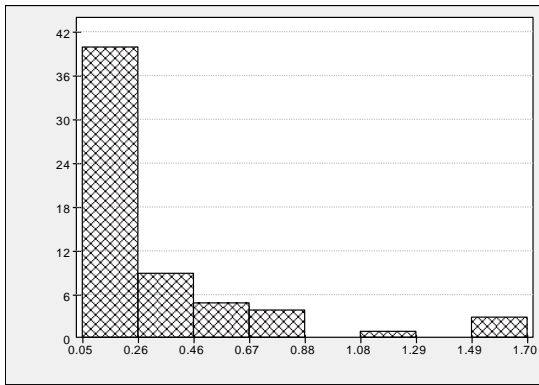
Amostras: batateira (1, 2, 7b, 9a, 10, 11); couves (3b, 4, 5, 7a, 8, 12, 13, 14); nabiça (3a); limão (6); favas (9b)

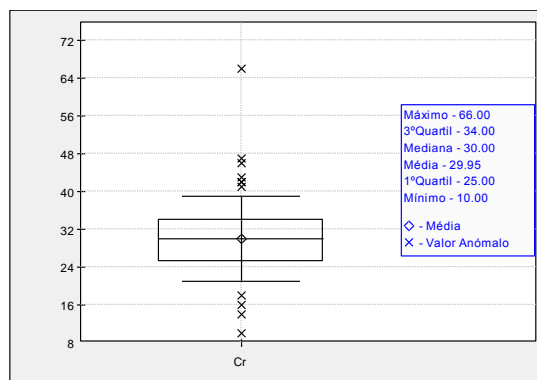
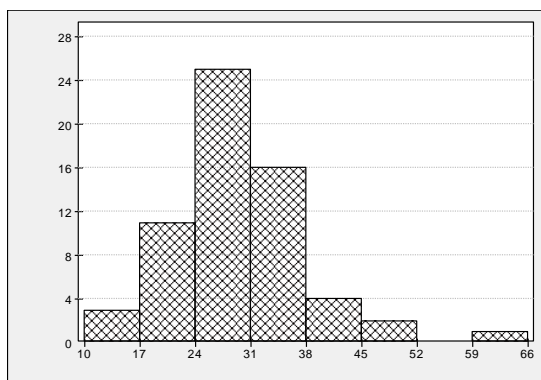
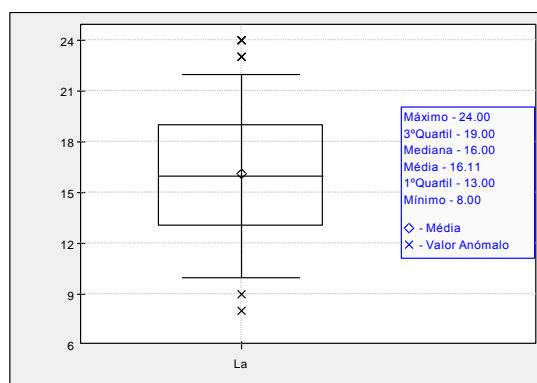
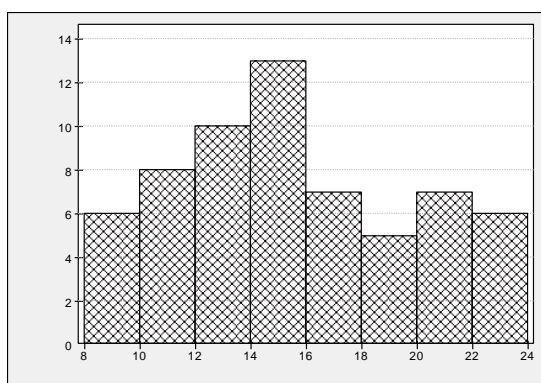
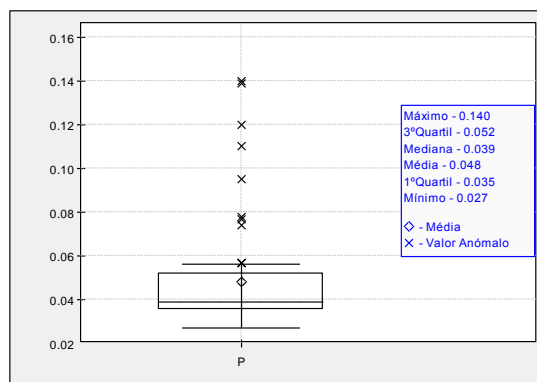
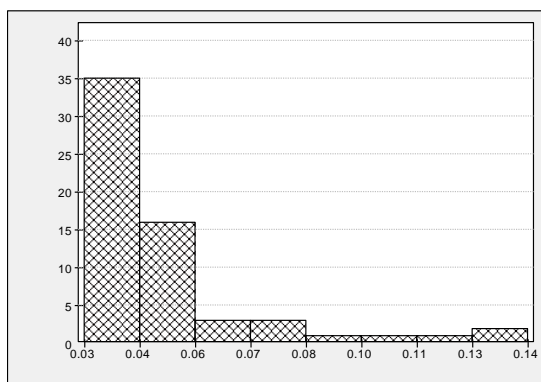
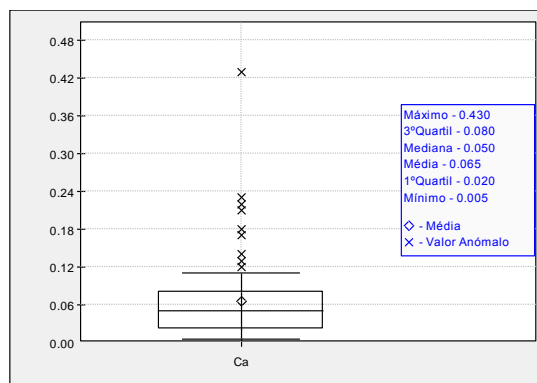
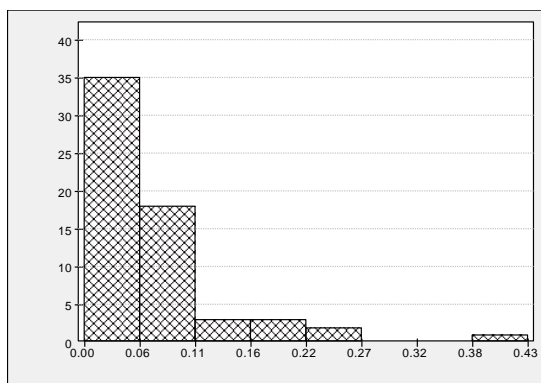
Anexo V - Histogramas e Box-Plots

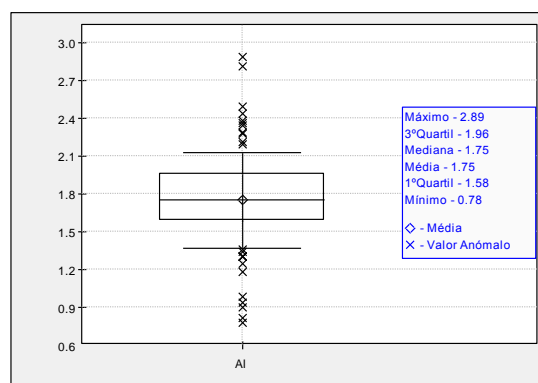
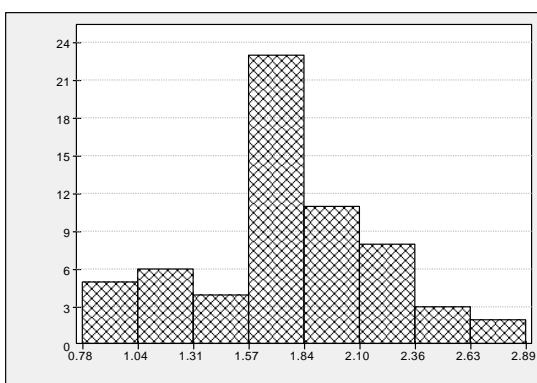
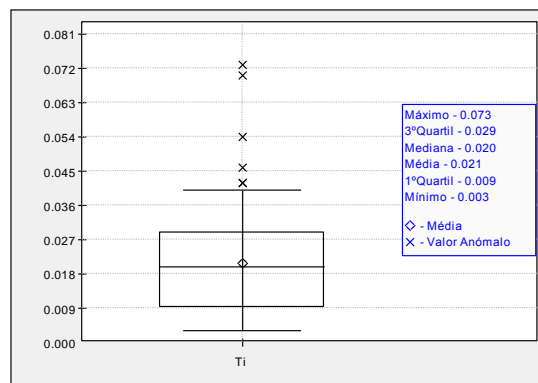
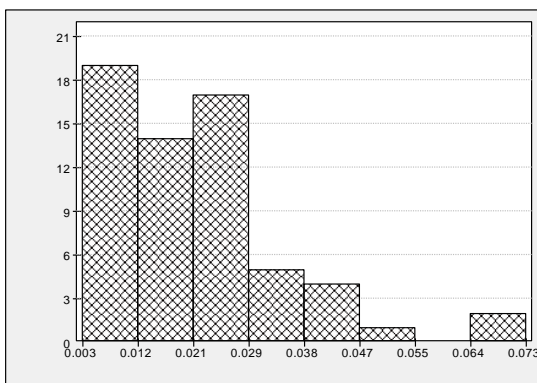
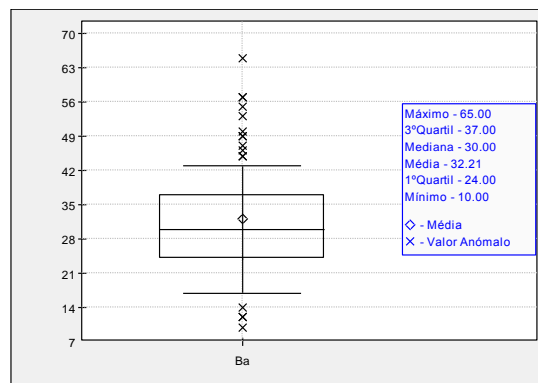
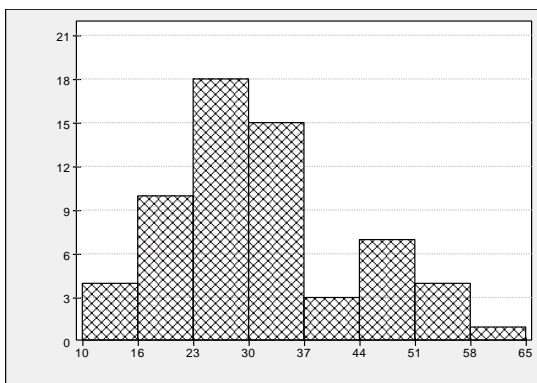
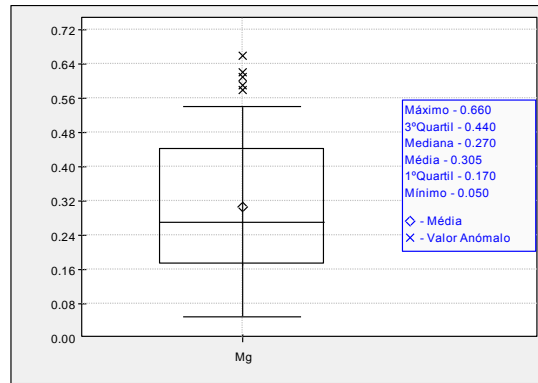
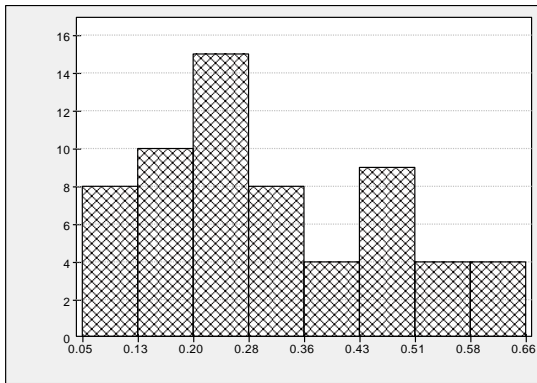


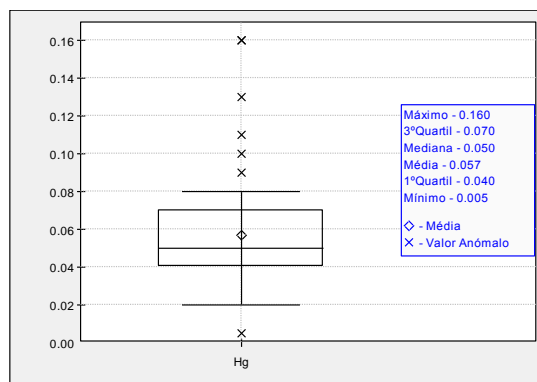
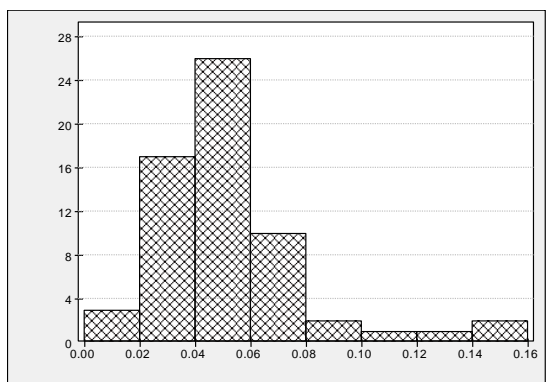
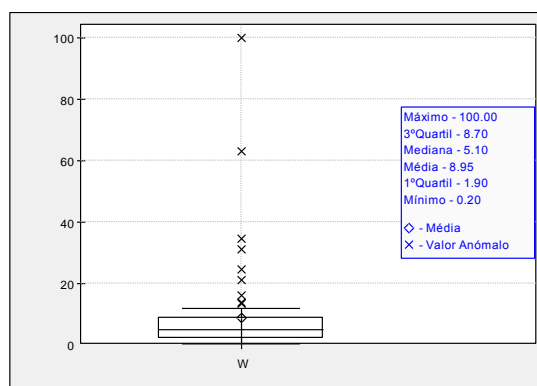
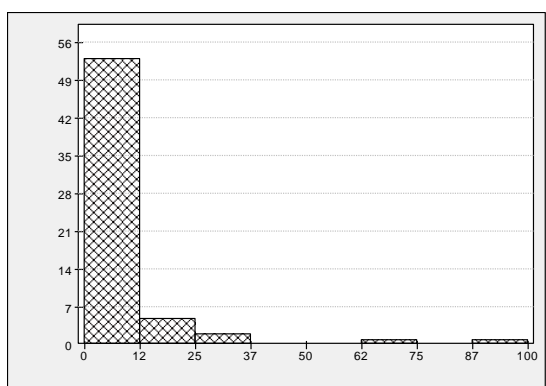
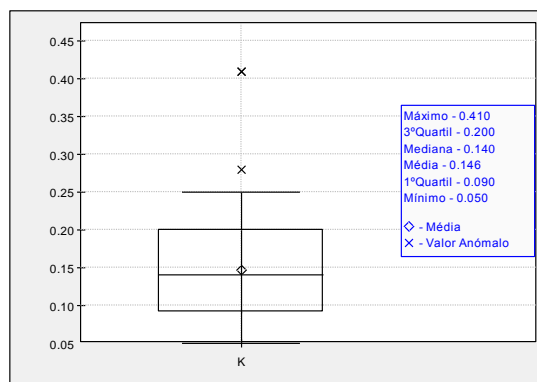
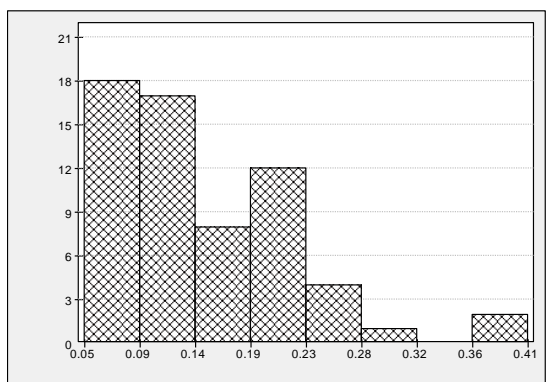
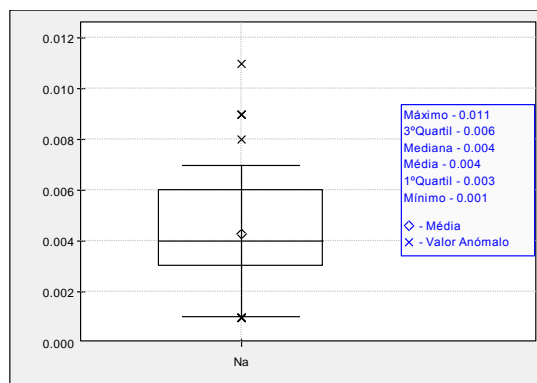
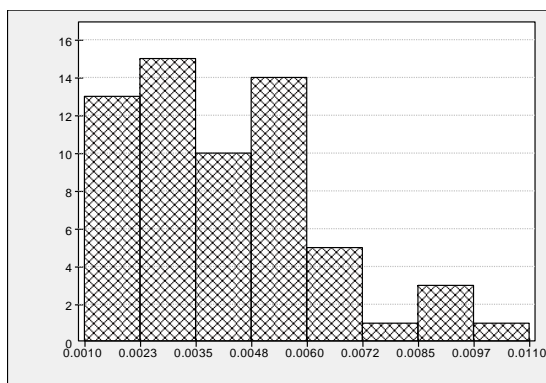


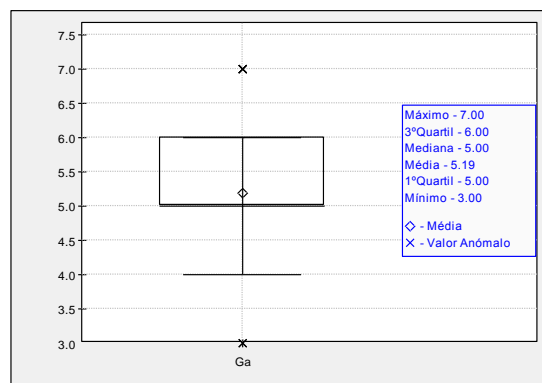
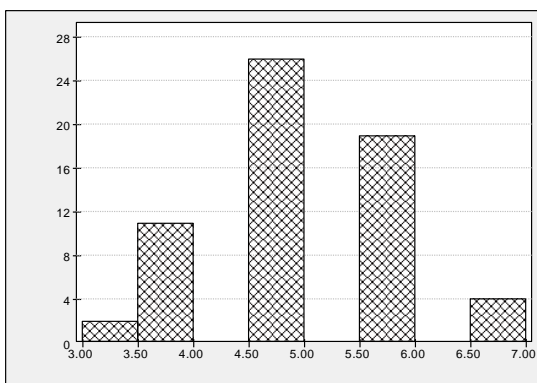
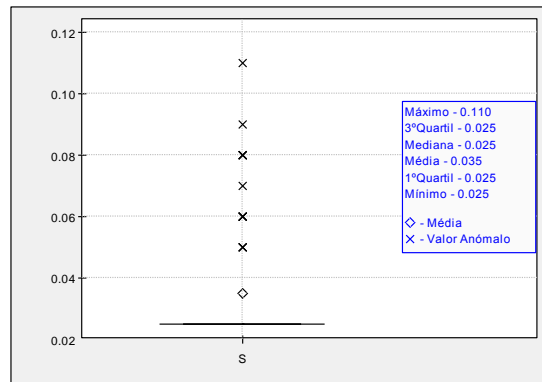
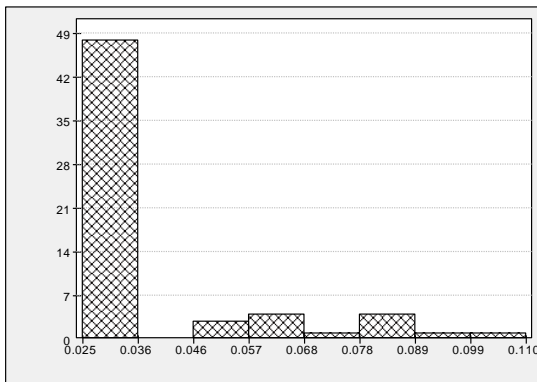
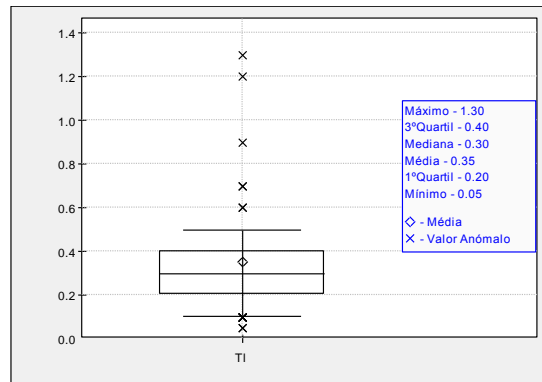
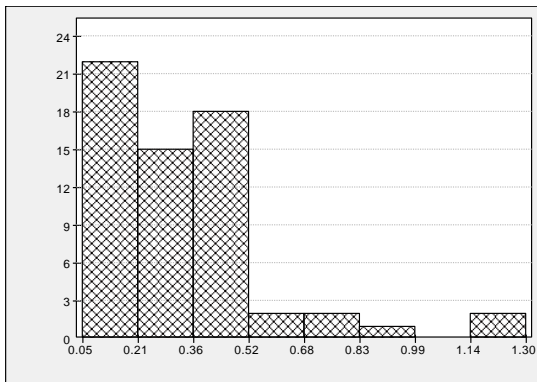
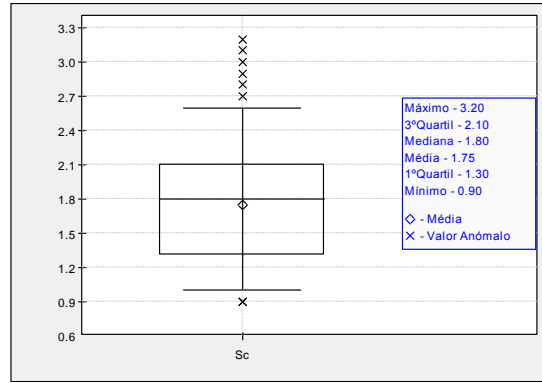
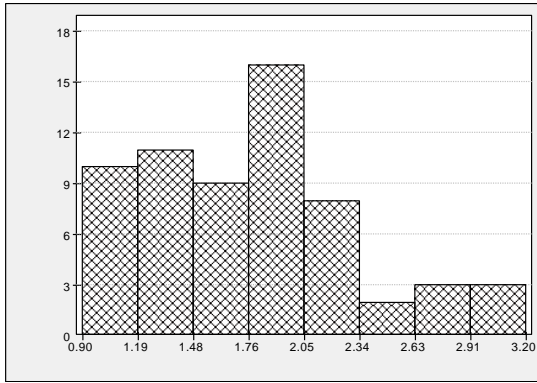


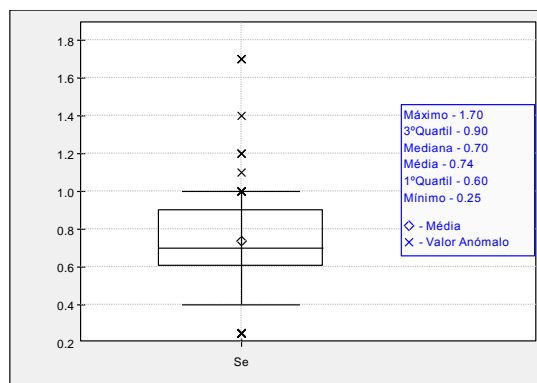
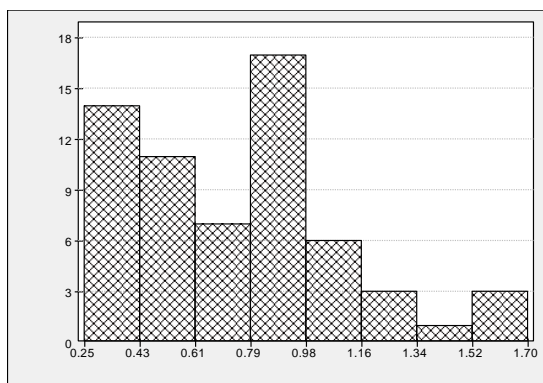


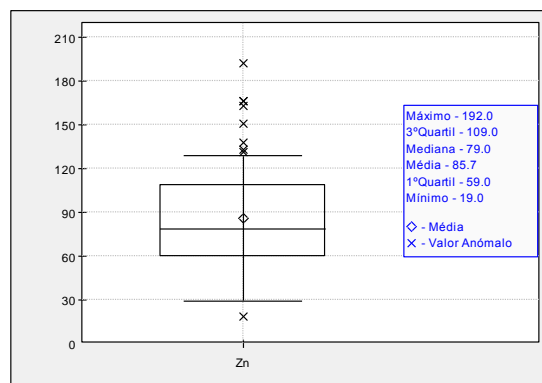
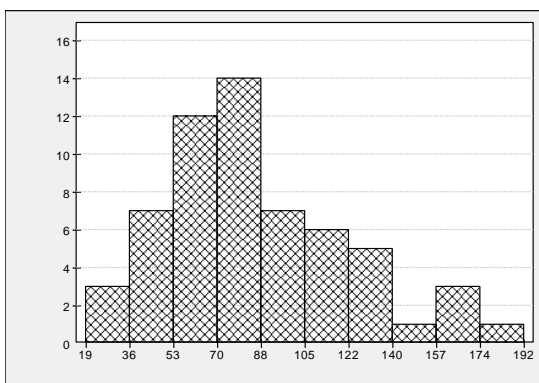
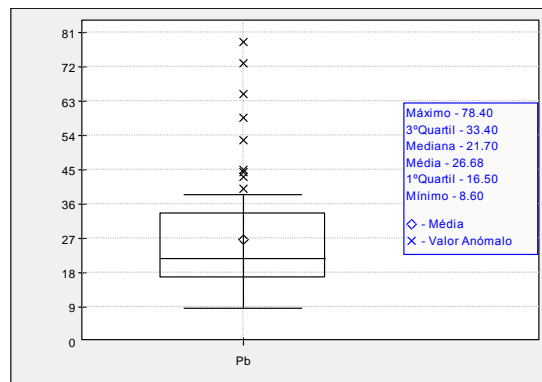
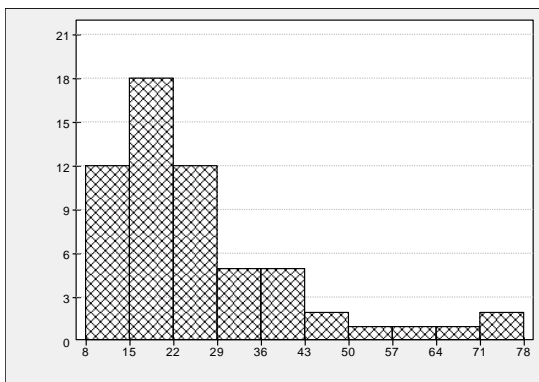
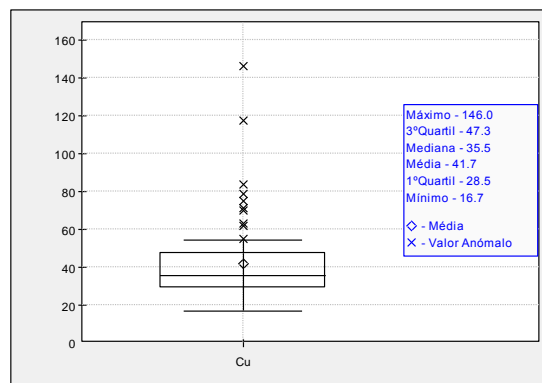
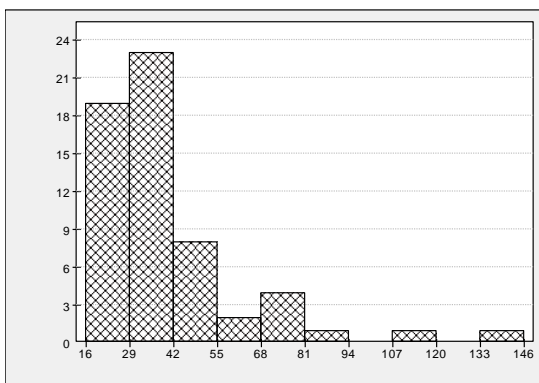
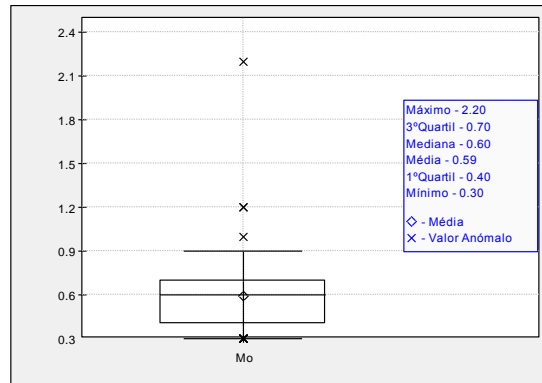
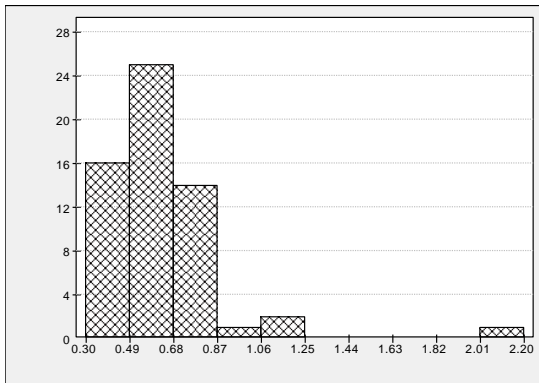


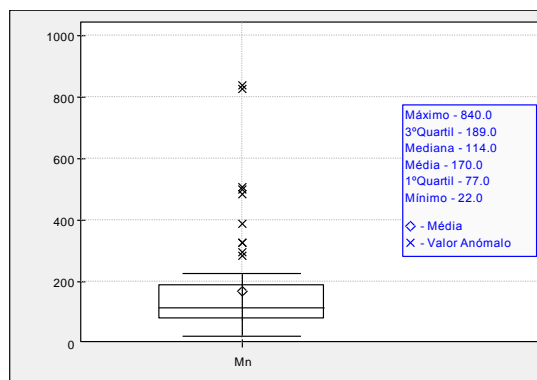
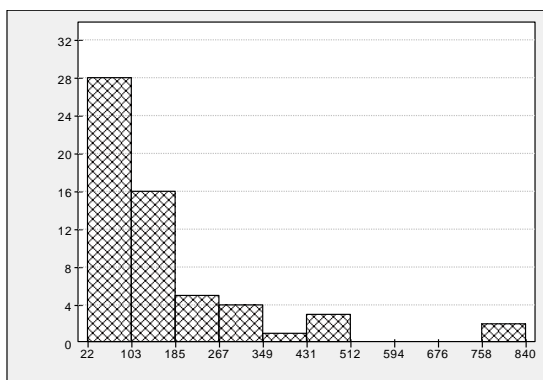
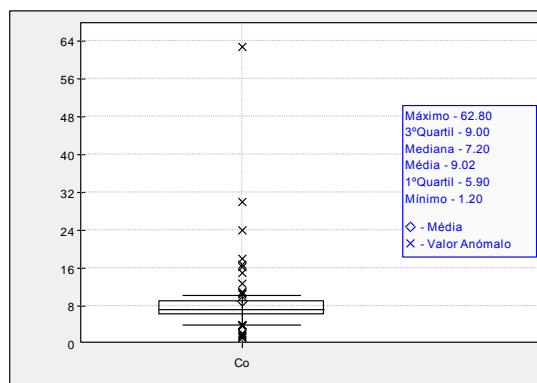
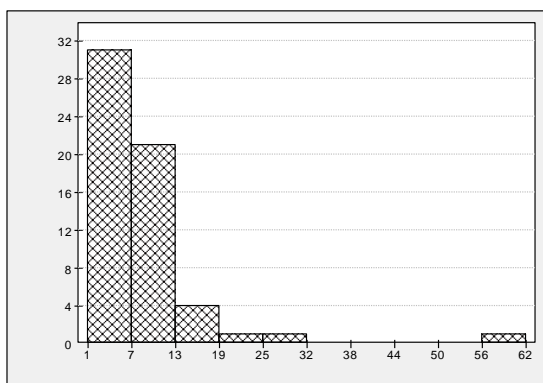
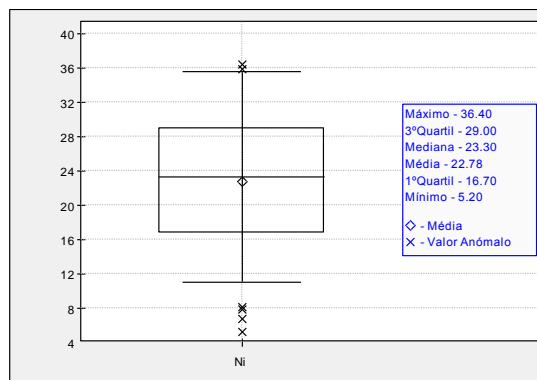
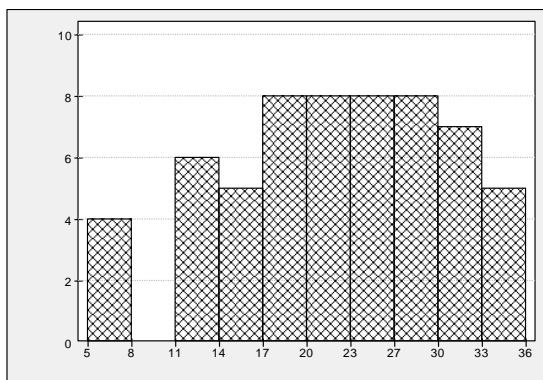
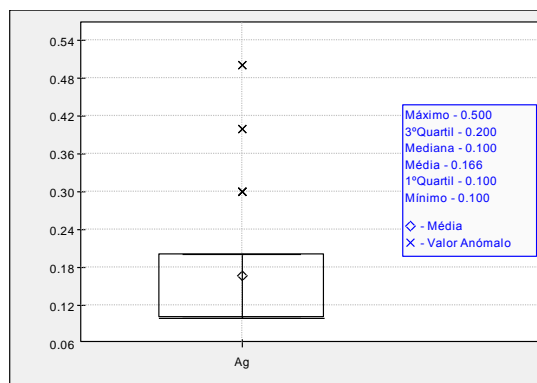
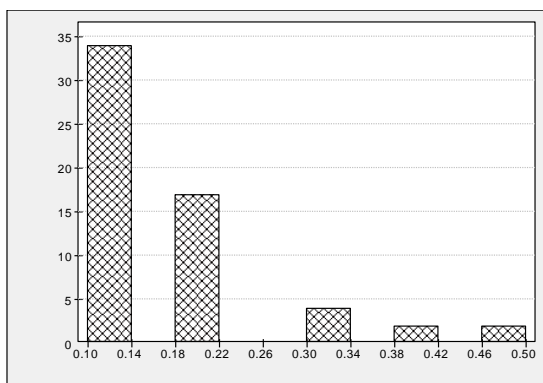


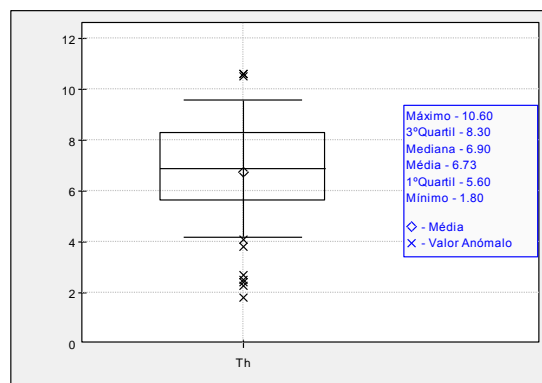
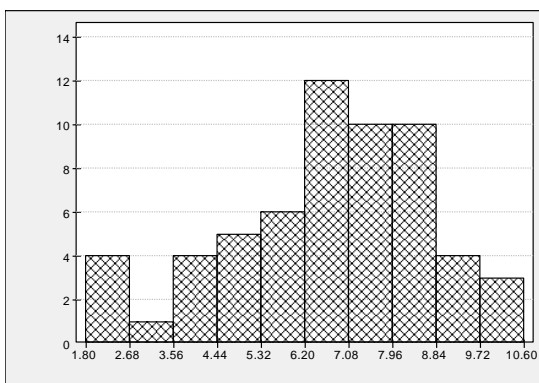
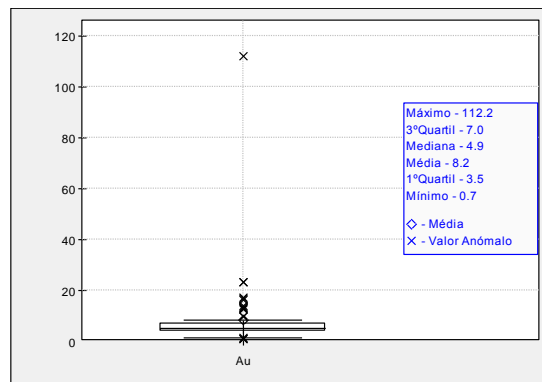
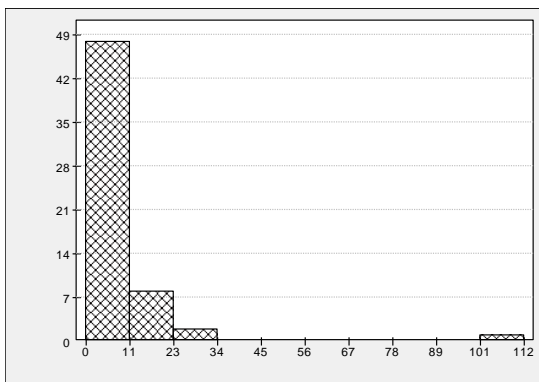
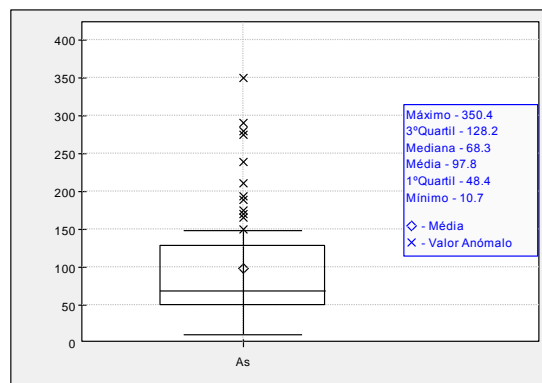
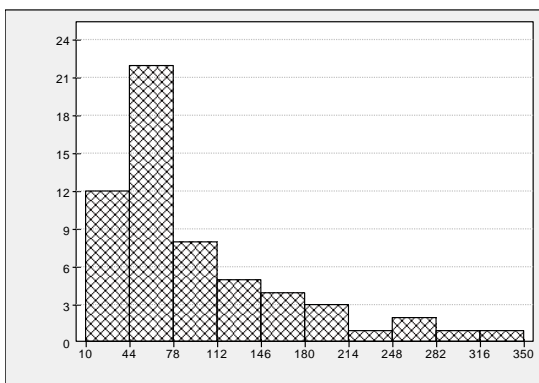
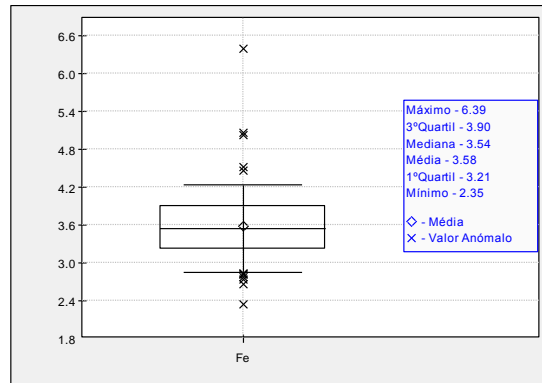
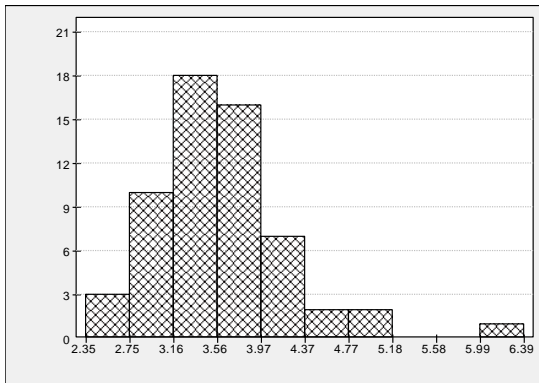


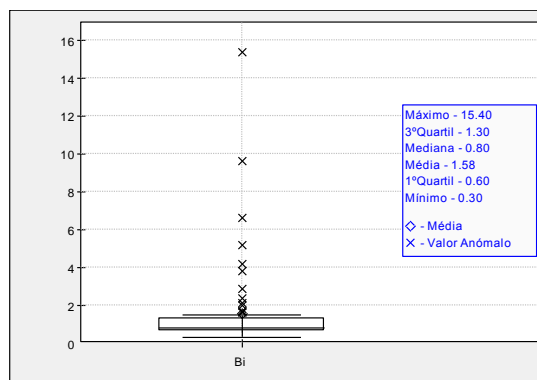
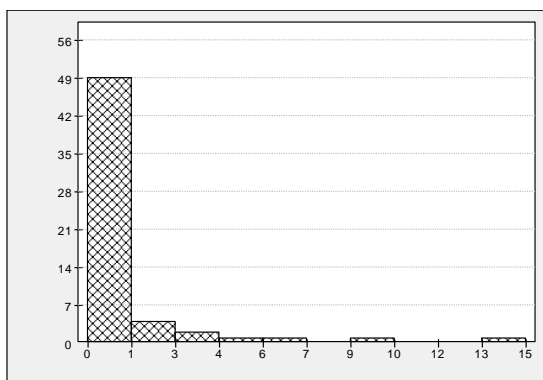
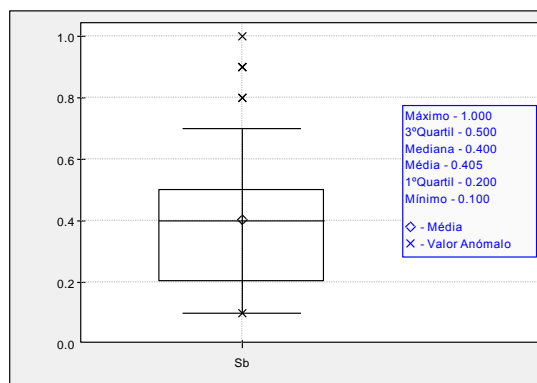
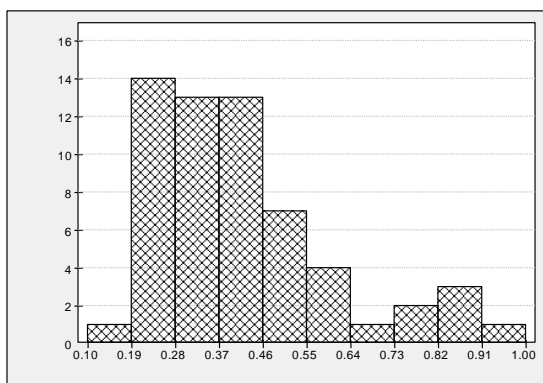
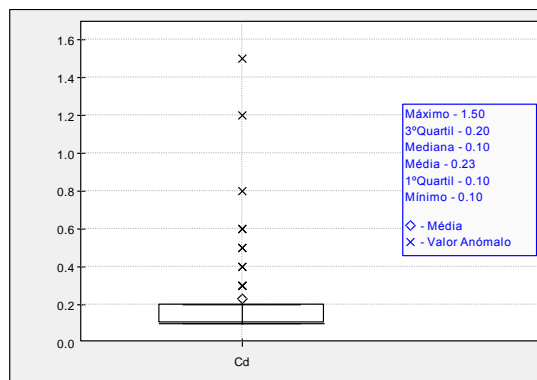
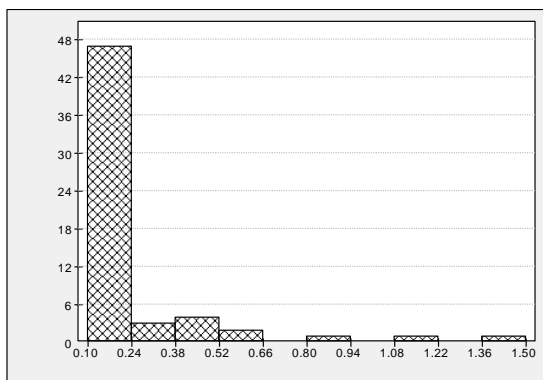
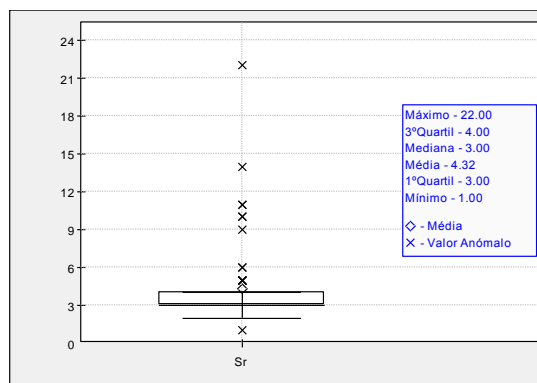
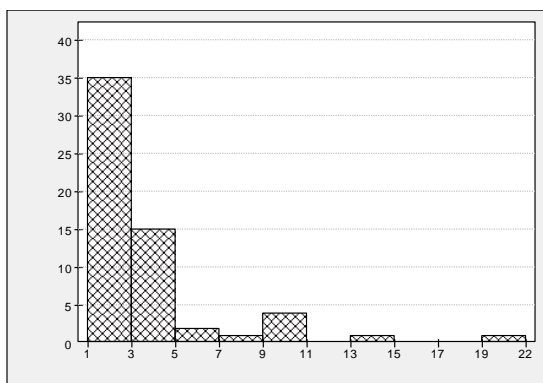


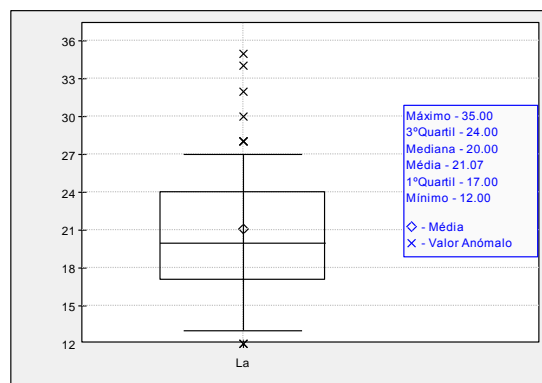
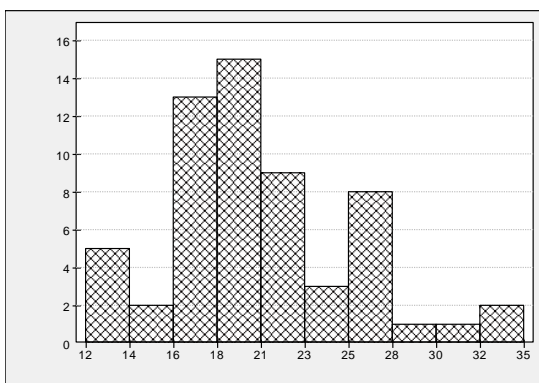
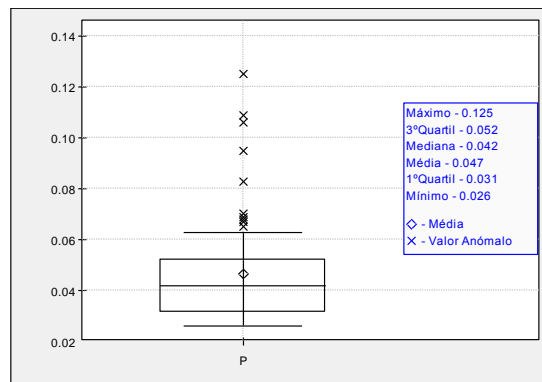
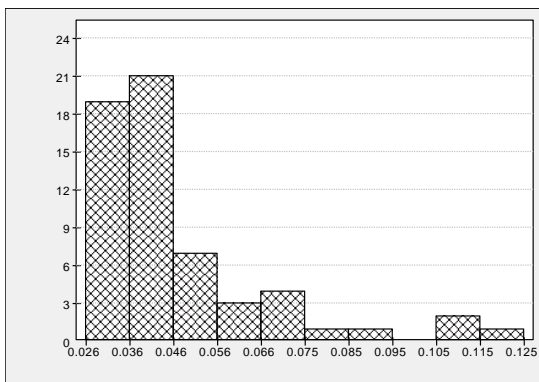
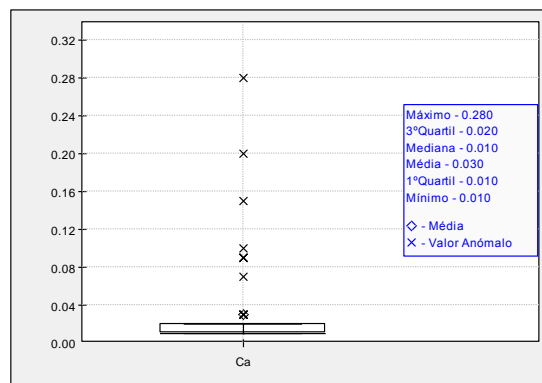
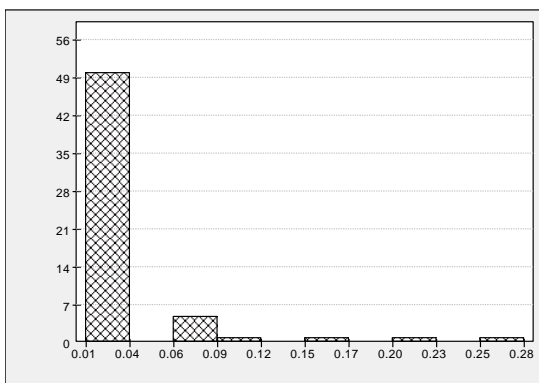
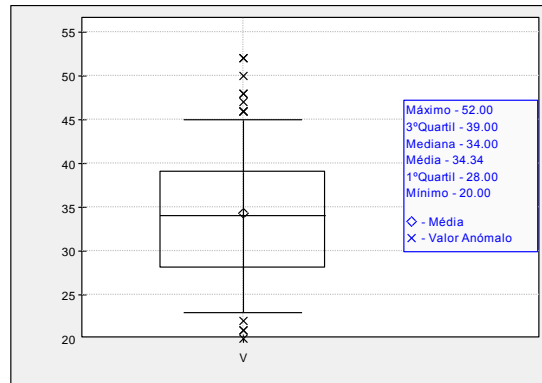
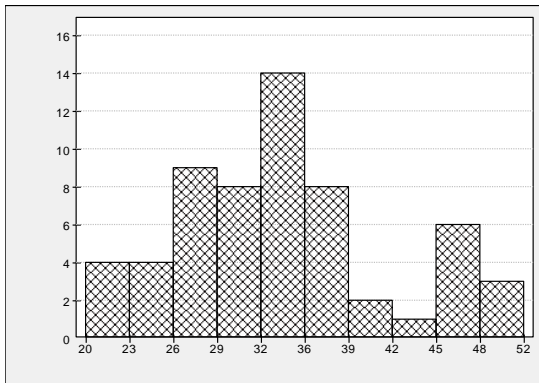


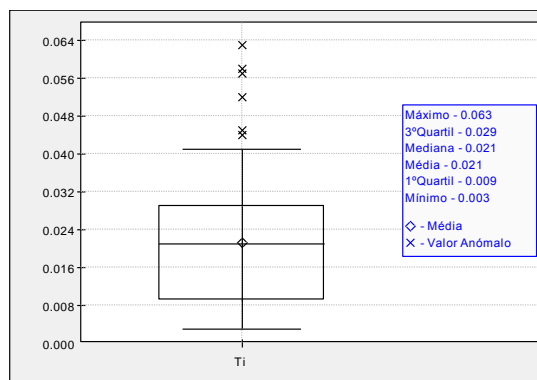
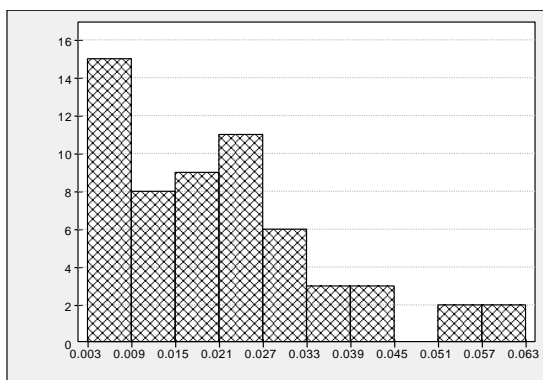
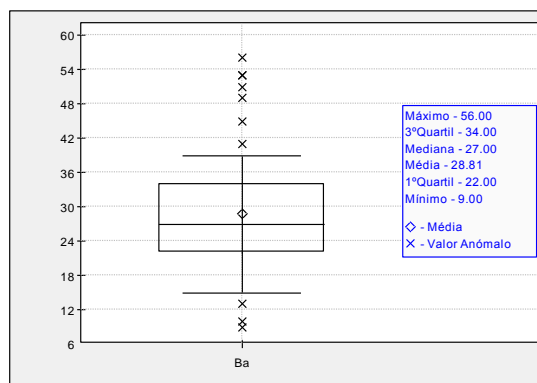
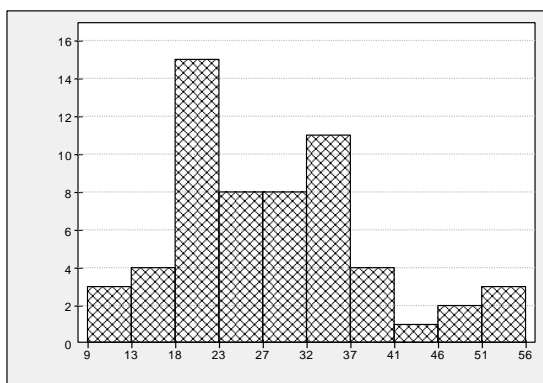
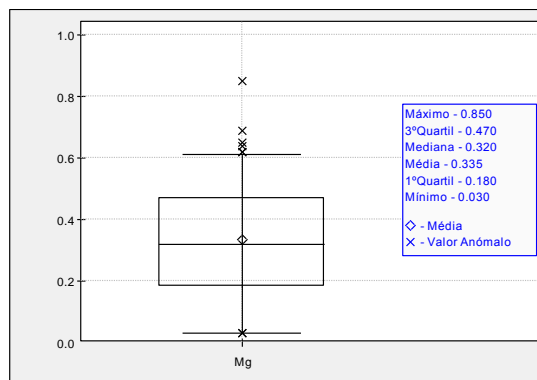
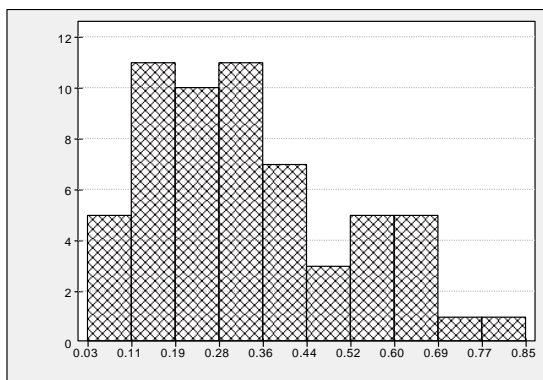
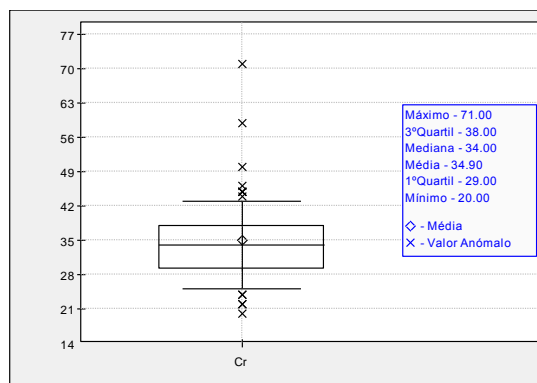
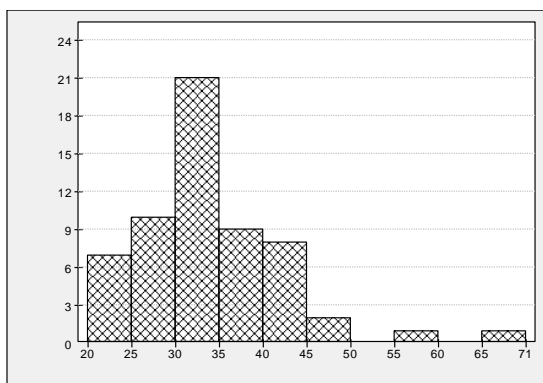


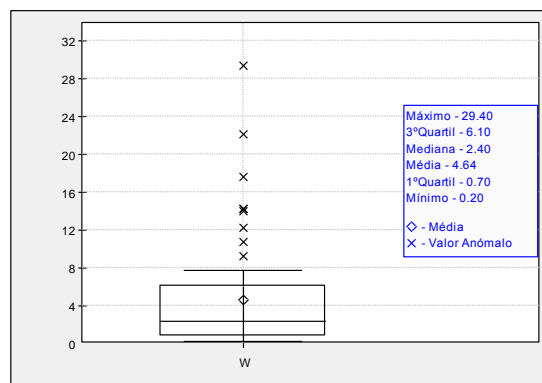
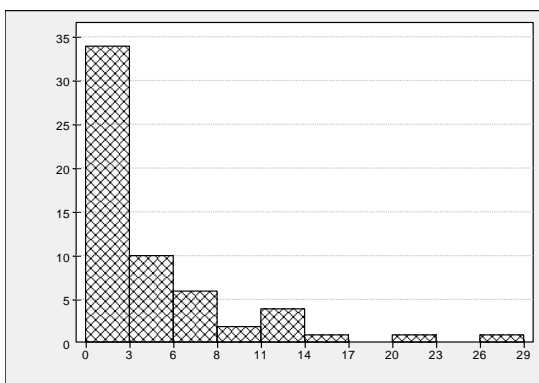
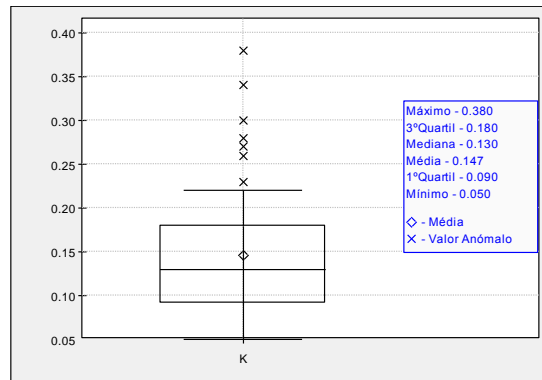
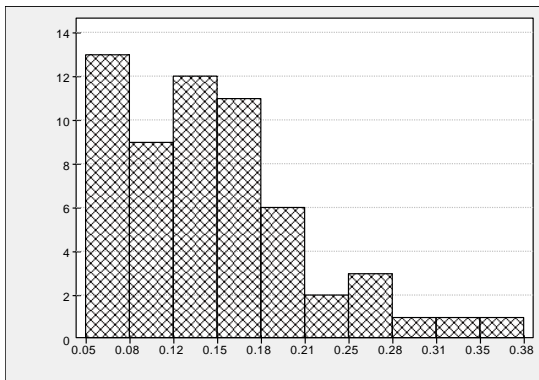
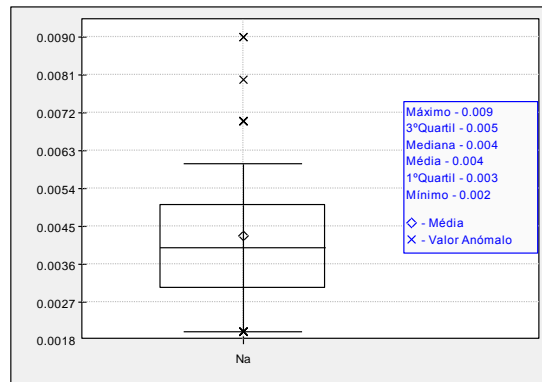
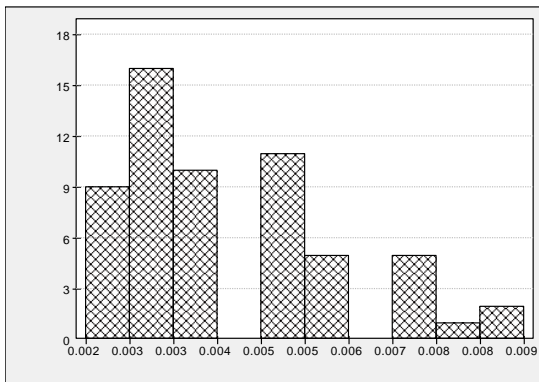
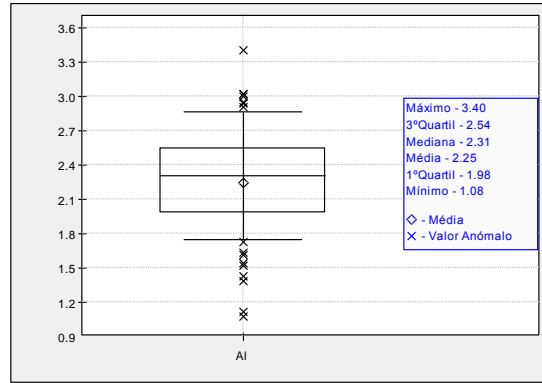
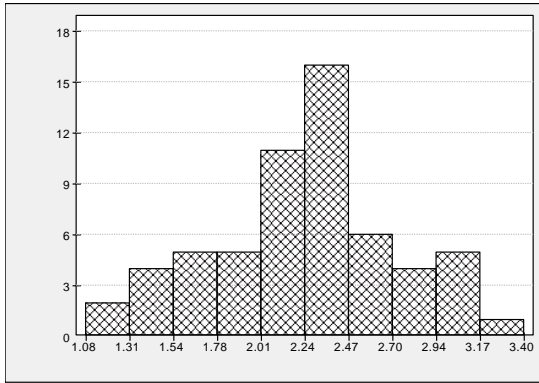


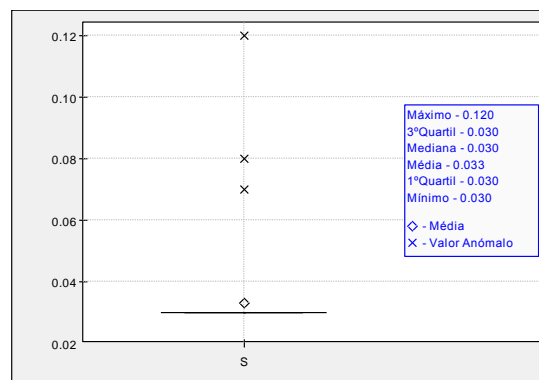
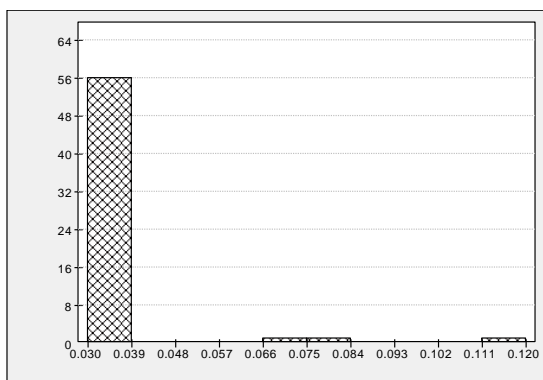
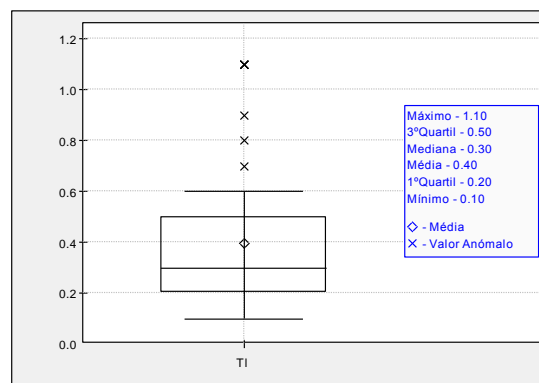
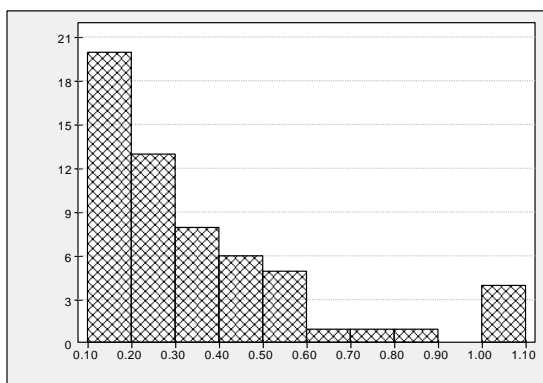
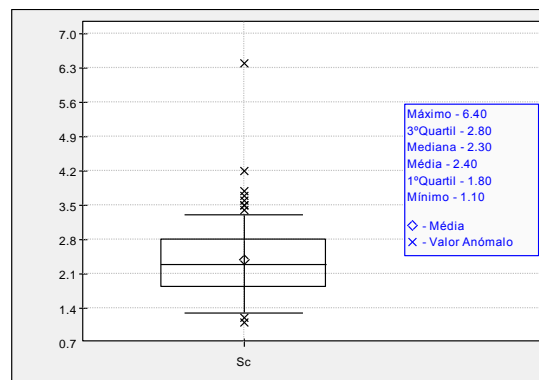
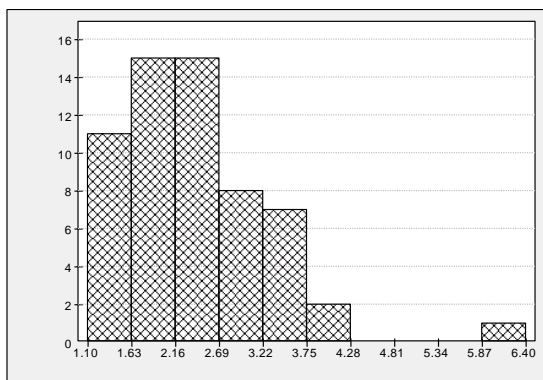
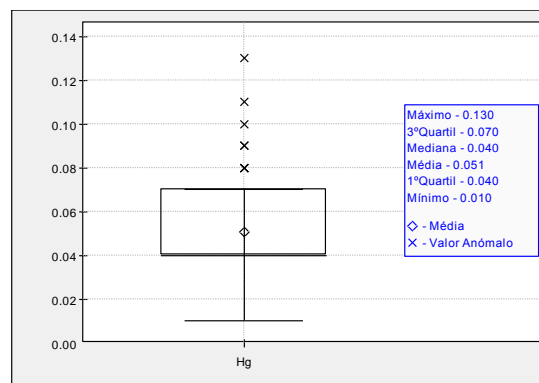
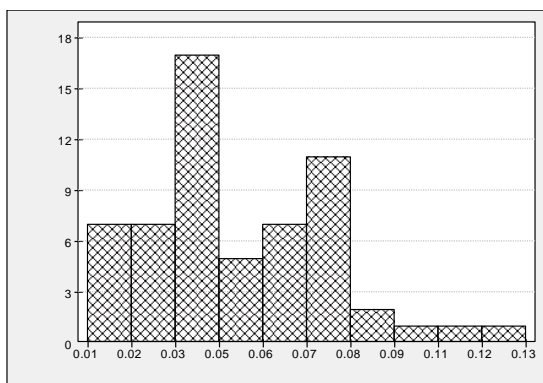


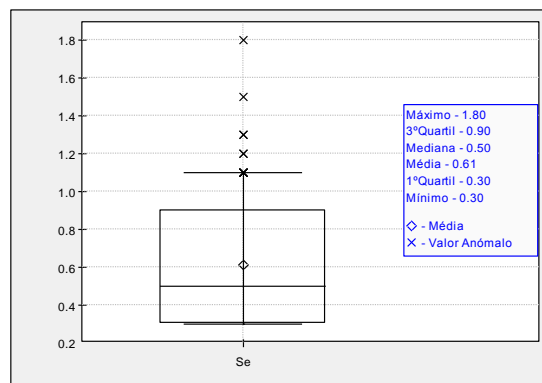
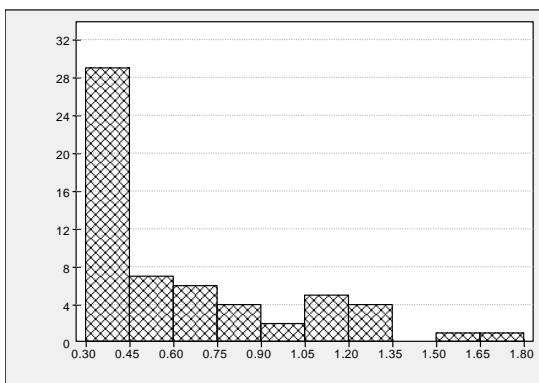
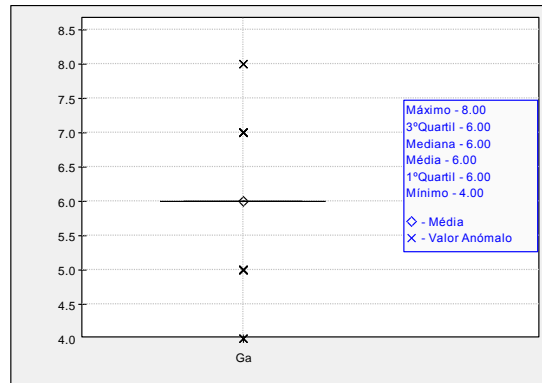
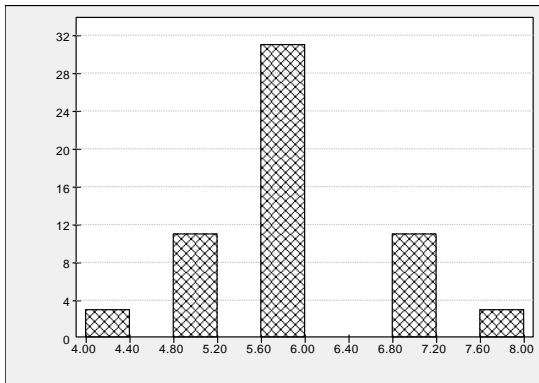












Anexo VI - Resultados da variografia

[HA]	Amplitude	Efeito Pepita	C1
Ag	2560	0.01	0.049
As	3011	3000	7536
Ba	Surfer		
Bi	2483	1	8.36
Ca	Surfer		
Cd	2192	0.02	0.11
Cr	Surfer		
Cu	2560	500	538
Fe	1396	0.15	0.154
Ga	Não modelado		
Hg	Surfer		
Mn	2610	0.01	0.015
Pb	2130	150	156
Sb	3388	0.04	0.15
Sr	Surfer		
Th	Não modelado		
Tl	3311	0.01	0.044
W	2300	30	202
Zn	1450	330	950
E1	1822	0.032	0.026
E3	1822	0.015	0.03
E5	1520	0.02	0.015

[HB]	Amplitude	Efeito Pepita	C1
Ag	1795	0.008	0.005
As	2555	700	4975
Ba	Surfer		
Bi	Surfer		
Ca	Não modelado		
Cd	2355	0.02	0.052
Cr	1490	30	44
Cu	2555	100	417
Fe	1765	0.26	0.159
Ga	Surfer		
Hg	Surfer		
Mn	Não modelado		
Pb	2217	60	170
Sb	2620	0.02	0.023
Sr	Não modelado		
Th	1700	2.8	1.43
Tl	2620	0.01	0.056
W	2217	2	31
Zn	1920	800	556
E1	2015	0.03	0.025
E4	2981	0.01	0.016
E5	1665	0.02	0.022

Malha da Krigagem:

Xmin=605500

Xmax=610100

Ymin=4442500

Ymax=4446800

Espaçamento=10

Discretização=1

Todos omnidireccionais.

Não foi possível modelar alguns dos elementos no geoMS devido à baixa variabilidade dos elementos. Assim sendo, modelou-se no surfer com os parâmetros da malha de krigagem e a função Radial Basis Function. Esta função entra em conta com a estrutura da variável e não tanto com os dados em si.

